

Univerza
v Ljubljani

Fakulteta
*za gradbeništvo
in geodezijo*



Jamova cesta 2
1000 Ljubljana, Slovenija
<http://www3.fgg.uni-lj.si/>

DRUGG – Digitalni repozitorij UL FGG
<http://drugg.fgg.uni-lj.si/>

To je izvirna različica zaključnega dela.

Prosimo, da se pri navajanju sklicujete na bibliografske podatke, kot je navedeno:

Miroševič, S., 2015. Uporaba fizikalno-kemijskih postopkov za doseganje zahtevnih parametrov tehnoloških odpadnih voda pred priključevanjem na komunalni sistem. Diplomski naloga. Ljubljana, Univerza v Ljubljani, Fakulteta za gradbeništvo in geodezijo. (mentor Panjan, J., somentor Drev, D.): 72 str.

Datum arhiviranja: 02-25-2015

University
of Ljubljana

Faculty of
*Civil and Geodetic
Engineering*



Jamova cesta 2
SI – 1000 Ljubljana, Slovenia
<http://www3.fgg.uni-lj.si/en/>

DRUGG – The Digital Repository
<http://drugg.fgg.uni-lj.si/>

This is original version of final thesis.

When citing, please refer to the publisher's bibliographic information as follows:

Miroševič, S., 2015. Uporaba fizikalno-kemijskih postopkov za doseganje zahtevnih parametrov tehnoloških odpadnih voda pred priključevanjem na komunalni sistem. B.Sc. Thesis. Ljubljana, University of Ljubljana, Faculty of civil and geodetic engineering. (supervisor Panjan, J., co-supervisor Drev, D.): 72 pp.

Archiving Date: 02-25-2015

Univerza
v Ljubljani

Fakulteta za
*gradbeništvo in
geodezijo*



Jamova 2
1000 Ljubljana, Slovenija
telefon (01) 47 68 500
faks (01) 42 50 681
fgg@fgg.uni-lj.si

UNIVERZITETNI ŠTUDIJSKI
PROGRAM VODARSTVO IN
KOMUNALNO INŽENIRSTVO

Kandidat:

SAMO MIROŠEVIČ

**UPORABA FIZIKALNO-KEMIJSKIH POSTOPKOV ZA
DOSEGANJE ZAHTEVNIH PARAMETROV
TEHNOLOŠKIH ODPADNIH VODA PRED
PRIKLJUČEVANJEM NA KOMUNALNI SISTEM**

Diplomska naloga št.: 256/VKI

**THE USE OF PHYSICO-CHEMICAL PROCESSES IN
ORDER TO ACHIEVE THE REQUIRED PARAMETERS
OF INDUSTRIAL WASTEWATER BEFORE
CONNECTING TO THE MUNICIPAL SYSTEM**

Graduation thesis No.: 256/VKI

Mentor:

izr. prof. dr. Jože Panjan

Predsednik komisije:

izr. prof. dr. Dušan Žagar

Somentor:

doc. dr. Darko Drev

Član komisije:

izr. prof. dr. Albin Rakar

Ljubljana 24. 02. 2015

STRAN ZA POPRAVKE, REFERATA

Stran z napako

Vrstica z napako

Namesto

Naj bo

IZJAVA O AVTORSTVU DELA

Podpisani Samo Miroševič izjavljam, da sem avtor diplomske naloge z naslovom »Uporaba fizikalno-kemijskih postopkov za doseganje zahtevanih parametrov tehnoloških odpadnih voda pred priključevanjem na komunalni sistem«.

Izjavljam, da je elektronska različica v vsem enaka tiskani različici.

Izjavljam, da dovoljujem objavo elektronske različice v digitalnem repozitoriju.

Sevnica, 10.02.2015

Samo Miroševič

BIBLIOGRAFSKO – DOKUMENTACIJSKA STRAN Z IZVLEČKOM

UDK:	628.3(043.2)
Avtor:	Samo Miroševič
Mentor:	izr. prof. dr. Jože Panjan
Somentor:	doc. dr. Darko Drev
Naslov:	Uporaba fizikalno-kemijskih postopkov za doseganje zahtevanih parametrov tehnoloških odpadnih voda pred priključevanjem na komunalni sistem
Tip dokumenta:	Dipl. nal.-UNI
Obseg in oprema:	72 str., 21 pregl., 17 sl., 6 graf., 25 en., 9 pril.
Ključne besede:	Fizikalno-kemijsko čiščenje, koagulacija, flokulacija, adsorpcija, ionska izmenjava, membranska filtracija, oksidacijski postopki, BAT reference

IZVLEČEK:

Razvoj industrijskih obratov povzroča povečano odvajanje tehnoloških odpadnih voda v komunalne sisteme. To predstavlja hudo obremenitev za okolje. Trajnostno ravnanje z vodami je tako neizbežno, zato je potrebno onesnažene odpadne vode obdelati v primernih čistilnih napravah. V diplomski nalogi je obravnavano področje fizikalno-kemijskega čiščenja tehnoloških odpadnih voda. Omenjeni postopki se uporabljajo za zagotovitev primernih mejnih vrednosti pri priključevanju na komunalne sisteme, ki se lahko končajo s komunalno čistilno napravo ali direktnim iztokom v vodotoke. Mejne vrednosti ureja EU zakonodaja s svojimi direktivami in Slovenska zakonodaja s svojimi zakonskimi akti. Podrobno so razloženi glavni fizikalno-kemijski postopki čiščenja tehnoloških odpadnih voda med katere spada koagulacija in flokulacija, adsorpcija, ionska izmenjava, membranska filtracija, kemično obarjanje, kemična oksidacija in napredni oksidacijski postopki. Prikazan je pregled največjih onesnaževalk v industriji in sektorji industrije, kjer so emisije ter količine tehnoloških odpadnih voda najvišje. Izračunane so količine odvajane odpadne vode in strošek, ki je posledica plačevanja okoljskih dajatev za posamezne industrije. Na koncu je predstavljeno še zagotavljanje mejnih vrednosti po BREF referenčnih dokumentih za določene industrije.

BIBLIOGRAPHIC – DOCUMENTALISTIC INFORMATION AND ABSTRACT

UDC:	628.3(043.2)
Author:	Samo Miroševič
Supervisor:	Assoc. Prof. Jože Panjan, Ph.D.
Co-Supervisor:	Assist. Prof. Darko Drev, Ph.D.
Title:	The use of physico-chemical processes in order to achieve the required parameters of industrial wastewater before connecting to the municipal system
Document type:	Graduation Thesis – University studies
Notes:	72 p., 21 tab., 17 fig., 6 graph., 25 eq., 9 ann.
Key words:	Physic-chemical process, coagulation, flocculation, adsorption, ion exchange, membrane filtration, oxidation processes, BAT reference document

ABSTRACT:

The development of industrial facilities is causing increased discharge of industrial wastewater in municipal system. This represents a severe burden on the environment. Sustainable water management is so inevitable, that it is necessary to process polluted wastewater in a suitable treatment plant. The graduation thesis discusses an area of the physico-chemical treatment of industrial wastewater. Mentioned processes are used to ensure appropriate limit values for a connection to municipal systems that can end up with a municipal sewage treatment plant or direct effluent into watercourse. Limit values are regulated by EU laws with its directives and by Slovenian legislation with its legal acts. In the following thesis are explained the main physico-chemical wastewater treatment technology. This includes coagulation and flocculation, adsorption, ion exchange, membrane filtration, chemical precipitation, chemical oxidation and advanced oxidation processes. Author presents an overview of the largest emitters in the industry and industrial sectors, where are emissions and the amount of industrial wastewater the highest. Author also calculated the amount of discharged wastewater and the cost resulting from the payment of environmental charges for individual industry. At the end it is shown how limit values of emissions are ensured in the BREF reference documents for specific industries.

ZAHVALA

Za pomoč pri nastajanju diplomske naloge, pridobivanju potrebnih podatkov in vložen čas se zahvaljujem mentorju izr. prof. dr. Jožetu Panjanu in somentorju doc. dr. Darku Drevu.

Prav tako pa tudi staršem, ki so mi stali ob strani na moji študijski poti in vsem drugim, ki so mi kakorkoli pomagali in mi stali ob strani v času študija.

KAZALO VSEBINE

1	UVOD	1
2	ZAKONODAJA NA PODROČJU ODVAJANJA IN ČIŠČENJA TEHNOLOŠKIH ODPADNIH VODA	2
2.1	Evropska zakonodaja.....	2
2.1.1	Vodna direktiva (EU Water Framework Directive, 2000/60/EC).....	3
2.1.2	IPPC direktiva (International Plant Protection Convention, Directive 96/61/EC).....	4
2.1.3	Direktiva o emisijah iz industrije (Industrial emissions Directive, Directive 2010/75/EU).....	5
2.1.4	Direktiva o čiščenju komunalne odpadne vode (Urban Waste Water Treatment Directive, Directive 91/271/EEC).....	5
2.2	Slovenska zakonodaja	5
2.2.1	Industrijske naprave	6
2.2.2	Predpisi, ki urejajo emisije odpadnih vod iz industrijskih naprav.....	6
2.2.3	Zakon o varstvu okolja.....	7
2.2.4	Okoljevarstveno dovoljenje.....	7
2.2.5	Prve meritve in obratovni monitoring	7
2.2.6	BREF referenčni dokumenti.....	8
3	LASTNOSTI ODPADNE VODE	10
3.1	Fizikalne lastnosti.....	11
3.1.1	Temperatura	11
3.1.2	Motnost	11
3.1.3	Barva	12
3.1.4	Vonj.....	12
3.1.5	Prevodnost.....	12
3.1.6	Porazdelitev delcev	12
3.1.7	Radioaktivnost.....	13
3.2	Kemijske lastnosti odpadne vode	14
3.2.1	Biokemijska potreba po kisiku in biorazgradljivost.....	14
3.2.2	Kemijska potreba po kisiku (KPK)	14
3.2.3	pH.....	15
3.2.4	Kloridi	15
3.2.5	Alkaliniteta.....	15
3.2.6	Dušik	15
3.2.7	Fosfor	16
3.2.8	Žveplo	16

3.2.9	Plini	16
3.2.10	Kovine	16
3.3	Biološke lastnosti odpadne vode	17
4	PREGLED ODPADNIH VOD V NAJPOMEMBNEJŠIH INDUSTRIJSKIH PANOGAH	18
4.1	Splošna razporeditev	18
4.1.1	Specifično predčiščenje	19
4.1.2	Primarno čiščenje	19
4.1.3	Sekundarno čiščenje	20
4.1.4	Terciarno čiščenje	20
4.2	Živilsko predelovalna industrija	21
4.3	Kemična industrija	23
4.4	Tekstilna industrija	23
4.5	Papirna industrija	24
4.6	Železarska industrija	24
5	FIZIKALNO-KEMIJSKI POSTOPKI ČIŠČENJA TEHNOLOŠKIH ODPADNIH VOD	25
5.1	Koagulacija in flokulacija	25
5.1.1	Teorija dvojne plasti	26
5.1.2	Zeta potencial	27
5.1.3	Postopek koagulacije in flokulacije	28
5.1.4	Jar test	30
5.2	Adsorpcija	30
5.2.1	Aktivno oglje	32
5.2.2	Aktivno oglje v prahu (PAC)	32
5.2.3	Aktivno oglje v granulah (GAC)	33
5.2.4	Ostali adsorpcijski materiali	35
5.3	Ionska izmenjava	36
5.3.1	Lastnosti ionskih izmenjevalcev:	36
5.3.2	Tipi ionskih izmenjevalcev:	37
5.3.3	Reakcije ionske izmenjave:	38
5.4	Membranska filtracija	38
5.4.1	Tlačno vodene membranske tehnologije	39
5.5	Kemično obarjanje	42
5.5.1	Odstranjevanje kalcija in magnezija	43
5.5.2	Odstranjevanje fosforja	43
5.6	Oksidacijske metode	44
5.6.1	Kemična oksidacija	44
5.7	Napredni oksidacijski postopki	45
5.7.1	Ozoniranje kot AOP postopek čiščenja odpadnih voda	47
6	PREDPISANI PARAMETRI PRI PRIKLJUČEVANJU TEHNOLOŠKE ODPADNE VODE NA KOMUNALNI SISTEM	49

6.1	Pregled količin očiščene odpadne vode na komunalnih ali skupnih čistilnih napravah po posameznih stopnjah čiščenja v SLO	50
6.2	Pregled podatkov iz obratovalnih monitoringov industrijskih naprav	52
6.3	Največje onesnaževalke okolja v letu 2012	54
7	PREGLED TEHNOLOŠKIH ODPADNIH VODA PO SEKTORJIH	55
7.1	Izračun količine prijavljene tehnološke odpadne vode	55
7.2	Živilsko predelovalna industrija.....	56
7.2.1	Pivovarna Laško.....	56
7.2.2	Mlekarne Celeia in Ljubljanske mlekarne d.d. (obrat Ljubljana).....	56
7.3	Kemična industrija	57
7.4	Tekstilna industrija.....	58
7.5	Papirna industrija.....	58
7.6	Železarska industrija	59
8	IZRAČUN OKOLJSKIH DAJATEV ZARADI ODVAJANJA INDUSTRIJSKE ODPADNE VODE.....	60
8.1	Metodologija izračuna enot obremenjevanja (EO):	61
8.2	Izračuni po sektorjih:.....	62
9	ZAGOTAVLJANJE MEJNIH VREDNOSTI EMISIJ ZA ODVAJANJE PO BAT-REFERENČNIH DOKUMENTIH.....	65
9.1	Mlekarska industrija.....	65
9.1.1	Zagotavljanje mejnih vrednosti po BAT referenčnih dokumentih.....	65
9.1.2	Zagotavljanje mejnih vrednosti po ATV normativih	65
9.2	Papirna industrija.....	66
9.2.1	Pregled sistema čiščenja tehnološke odpadne vode v Vipap Krško d. d.	67
9.3	Železarska industrija	68
10	ZAKLJUČEK.....	69
11	VIRI.....	70

KAZALO SLIK:

Slika 1: Velikost delcev v odpadnih vodah [8]	13
Slika 2: Splošna razporeditev čiščenja industrijske odpadne vode [5].....	18
Slika 3: Terciarni postopki čiščenja industrijskih odpadnih voda [5]	21
Slika 4: Stabilnost koloidne suspenzije [5]	26
Slika 5: Teorija dvojne plasti [5].....	26
Slika 6: Shematski prikaz naprave za čiščenje odpadne vode z obarjanjem in kosmičenjem [8]	28
Slika 7: Prikaz učinka flokulanta v odpadni vodi z veliko usedljivimi snovmi [15].....	29
Slika 8: Možnosti zadrževanja delcev pri adsorpcijskih filterih [15].....	31
Slika 9: Prikaz združevanja delcev na aktivnem oglju [15]	32
Slika 10: PAC sistem od proizvajalca Degremont	33
Slika 11: Krivulja precejanja skozi filter aktivnega oglja [8]	35
Slika 12: Adsorpcijska kolona [8].....	35
Slika 13: Razlika med vrsto membranske filtracije [5].....	39
Slika 14: Shematski prikaz ločevanja s tangencialno pretočno membransko filtracijo [12].....	40
Slika 15: Vrste filtracijskih membran [5].....	41
Slika 16: Obarjanje kovinskih ionov pri različnih pH vrednostih [15]	42
Slika 17: Primerjava oksidacijskih potencialov različnih oksidantov (EOP) [5]	44
Slika 18: Vpliv pH na potencial Fe [5]	45
Slika 19: Lega industrijske čistilne naprave v Vipap Krško d. d.	67

KAZALO PREGLEDNIC:

Preglednica 1: Najboljša razpoložljiva tehnika	8
Preglednica 2: Usedalni čas delcev različnih velikosti pri temp. 20 °C in pod vplivom gravitacije [5]	25
Preglednica 3: Stopnje pri postopku koagulacije in flokulacije	27
Preglednica 4: Klasifikacija smol za ionsko izmenjavo [6]	37
Preglednica 5: Načini tlačno vodenih filtracij in njihove lastnosti [12]	40
Preglednica 6: Proces kemičnega obarjanja pri odstranjevanju kalcija in magnezija [7]	43
Preglednica 7: Uporaba ozona pri čiščenju tehnoloških odpadnih voda [5]	48
Preglednica 8: Mejne vrednosti glavnih parametrov pri priključitvi v javno kanalizacijo	50
Preglednica 9: Največje onesnaževalke v letu 2012	54
Preglednica 10: Količine emisij v živilsko predelovalni industriji	56
Preglednica 11: Količine emisij v kemični industriji	57
Preglednica 12: Količina emisij v tekstilni industriji	58
Preglednica 13: Količina emisij v papirni industriji	58
Preglednica 14: Količina emisij v železarski industriji	59
Preglednica 15: Izračun stroškov v živilski industriji	62
Preglednica 16: Izračun stroškov v kemični industriji	62
Preglednica 17: Izračun stroškov v tekstilni industriji	62
Preglednica 18: Izračun stroškov v papirni industriji	63
Preglednica 19: Izračun stroškov v železarski industriji	63
Preglednica 20: Mejne vrednosti emisij odpadne vode iz mlekar	65
Preglednica 21: mejne vrednosti po ATV normativih[13]	65
Preglednica 22: Zagotavljanje BAT v papirni industriji	66
Preglednica 23: Zagotavljanje BAT v železarski industriji	68

KAZALO GRAFIKONOV:

Grafikon 1: Skupna velikost čistilnih naprav po letih.....	51
Grafikon 2: Skupna velikost čistilnih naprav po posameznih stopnjah čiščenja.....	51
Grafikon 3: Emisije snovi neposredno v vode iz ind. naprav: KPK, BPK5, TOC.....	52
Grafikon 4: Emisije snovi neposredno v vode iz ind. naprav: AOX, amonijev N, celotni P.....	53
Grafikon 5: Enota obremenitve (EO).....	63
Grafikon 6: Stroški okoljske dajatve €.....	64
Grafikon 7: Cena čiščenja 1 m ³ odpadne vode.....	64

KRATICE

AOP	Napredni oksidacijski postopki
AOX	Adsorbiljivi organski halogeni
BAT	Najboljša razpoložljiva tehnologija
BPK	Biokemijska potreba po kisiku
EO	Enota obremenitve
GAC	Aktivno oglje v granulah
KPK	Kemijska potreba po kisiku
OVD	Okoljevarstveno dovoljenje
PAC	Aktivno oglje v prahu
ZVO	Zakon o varstvu okolja

1 UVOD

Voda je naravna dobrina, ki je pogoj za življenje na Zemlji. Voda v naravi nenehno kroži. Zaradi človekove dejavnosti, načina življenja in hitrega gospodarskega razvoja nastaja vrsta onesnaženj, med drugim tudi odpadne vode, ki lahko v naravnih vodah porušijo naravno ravnotežje. V današnjem svetu vzporedno z napredkom in odkrivanjem novih tehnologij raste tudi zavest o ranljivosti in pomembnosti okolja. Rastoča industrija res omogoča nove zaposlitve in s tem zagotavlja preživetje marsikomu, a obenem za svoj obstoj in delovanje porablja in siromaši naravne vire, pri svoji dejavnosti pa povzroča nastanek odpadkov, ki obremenjujejo in onesnažujejo okolje. Odpadne vode iz nekaterih industrijskih naprav se odvajajo v javno kanalizacijo, iz drugih pa neposredno v vodotoke. S tem odpadne vode iz industrije vplivajo tako na površinske kot na podzemne vode, ki v veliki večini predstavljajo vir pitne vode. Tehnološka odpadna voda je lahko mešanica zelo nevarnih, znanih in neznanih snovi, katerih strupenost različno vpliva na mikroorganizme. Za zmanjševanje emisij odpadnih vod iz industrije je nujno potrebno zagotoviti ustrezno čiščenje industrijskih odpadnih vod pred odvajanjem v okolje. Za zbiranje in čiščenje odpadnih vod je potrebna infrastruktura, kot je kanalizacijski zbirni sistem za odvajanje odpadnih vod na čiščenje v čistilne naprave, od koder vodo vračamo nazaj v naravo ali pa gre v ponovno uporabo.

Čiščenje vode je kombinacija procesov usedanja, biološkega, kemijskega in fizikalno-kemijskega čiščenja, ki jih lahko razdelimo v več skupin oziroma opravil. Na začetku opravimo predčiščenje, kjer odstranjujemo velike trdne delce, pesek, olja in maščobe, če so prisotni v večjih količinah. Primarno čiščenje je prva pomembna stopnja po predčiščenju, kjer se odstranjuje usedljive snovi, ki se ločijo kot primarno blato. Pri prvih dveh stopnjah čiščenja uporabljamo mehanske postopke. Pri biološkem oziroma sekundarnem čiščenju se s pomočjo mikroorganizmov razgrajujejo organske, dušikove in fosforjeve spojine v raztopljeni koloidni obliki. Zadnja oblika je terciarno čiščenje s postopki odstranjevanja preostalih razgradljivih organskih snovi, suspendiranih snovi, bakterij, specifičnih toksičnih snovi. Uporabljamo kemijske in fizikalno-kemijske postopke čiščenja. Čiščenje odpadne vode razdelimo na: mehansko (ločevanje večjih delcev, usedanje, filtracija, centrifugiranje in flotacija), kemijsko (nevtralizacija, oksidacija, redukcija in obarjanje), fizikalno-kemijsko (koagulacija, flokulacija, adsorpcija, ionska izmenjava, uparjevanje, destilacija), biološko (aerobno, anaerobno, nitrifikacija, denitrifikacija, odstranjevanje fosforja) in napredno čiščenje (mikrofiltracija, ultrafiltracija, nanofiltracija, reverzna osmoza in oksidacijski postopki).

2 ZAKONODAJA NA PODROČJU ODVAJANJA IN ČIŠČENJA TEHNOLOŠKIH ODPADNIH VODA

Za pripravljanje zakonov s področja varovanja in urejanja okolja in prostora na podlagi določil, uredb in direktiv je zadolženo Ministrstvo za okolje in prostor (MOP). Ena izmed temeljnih nalog poleg priprave zakonov je izvajanje nadzora nad upoštevanjem veljavne zakonodaje pri čiščenju in odvajanju komunalnih odpadnih voda.

2.1 Evropska zakonodaja

Evropska unija predstavlja nadnacionalno politično in gospodarsko strukturo, kjer Evropsko pravo deluje vzporedno s pravom držav članic Evropske unije. Sestavljata ga primarna in sekundarna zakonodaja. Primarno zakonodajo sestavljajo ustanovitvene pogodbe, na katerih temelji Evropska unija. Med najpomembnejšimi so Pogodba o ustanovitvi Evropske skupnosti za premog in jeklo (ESPJ. Od 1952-2002), Pogodba o Evropski uniji in Lizbonska pogodba, ki je začela veljati leta 2009. Njena glavna namena sta bila še boljša demokratizacija Evropske unije glede visokih standardov sodelovanja, preglednosti, odprtosti in odgovornosti, ter povečati učinkovitost in sposobnost EU za reševanje sodobnih izzivov. Sekundarno pravo opredelimo kot skupek vseh zavezujočih (uredbe, direktive in sklepi) in nezavezujočih (priporočila, mnenja) pravnih aktov.

UREDBA

Uredba je pravno zavezujoč akt, ki se uporablja v vseh državah EU. Medtem ko je direktiva naslovljena na države članice, odločba pa na točnega naslovnika, je uredba naslovljena na vse. Postane del nacionalne zakonodaje, ne da bi nacionalni organ za to moral sprejeti kak zakonodajni ukrep. Ko je EU želela zaščititi imena kmetijskih proizvodov iz določenih geografskih območij, je Svet EU v ta namen sprejel uredbo [1].

DIREKTIVA

Direktiva je zakonodajni akt z določenim ciljem, ki ga morajo doseči države EU, vendar jim pušča izbiro pri načinu uresničevanja. Naslovník direktive so vse države članice, več držav članic ali ena država članica. Državni zakonodajalec mora s posebnim pravnim aktom prenesti direktivo v domače pravo in nacionalno zakonodajo uskladiti s cilji direktive, šele potem v njej zapisana načela stopijo v veljavo. V direktivi se določi tudi datum, do katerega je potrebno spremeniti zakonodajo. Uporablja se predvsem za usklajevanje nacionalnih zakonodaj in boljše delovanje enotnega trga. Takšen primer je direktiva o delovnem času, ki določa, da je preveč nadurnega dela nezakonito. Direktiva opredeli

minimalni čas počitka in maksimalni delovni čas, vendar lahko vsaka država sprejme svoj predpis za uveljavitev teh odločb [1].

ODLOČBA

Odločbo sprejmejo bodisi Svet Evropske unije, bodisi Svet skupaj z Evropskim parlamentom, bodisi Evropska komisija. Odločba je pravni predpis, s katerim evropske institucije odločajo o posameznih zadevah. Tako lahko z odločbo od držav članic ali državljanov Evropske unije zahtevajo določeno ukrepanje ali opustitev ukrepanja, jim podelijo pravice ali naložijo obveznosti.

Odločba je:

- Individualno naslovljena: naslovnik odločbe je poimensko naveden, drugače kot pri uredbi;
- V celoti zavezujoča [2].

PRIPOROČILO

Priporočilo ni zavezujoče. Institucije lahko s priporočilom izrazijo mnenje in predlagajo določene ukrepe, ne da bi naslovnikom vsiljevale zakonsko obveznost. Kljub temu da priporočilo ni pravno zavezujoče, nosi precejšnjo politično težo [1].

MNENJE

Predstavlja nezavezujočo izjavo, ki ne nalaga nikakršne zakonske obveznosti določenemu naslovniku. Izdajajo ga vse glavne institucije EU: Evropska komisija, Svet EU, Evropski parlament, Odbor regij in Evropski ekonomsko-socialni odbor. Njihov namen je opredeliti stališče institucij glede nekega vprašanja [1].

2.1.1 Vodna direktiva (EU Water Framework Directive, 2000/60/EC)

Sprejeta je bila s strani držav članic Sveta Evropske skupnosti, da bi spodbudila trajnostno rabo vodnih virov ter doseganje dobrega stanja vseh voda. Predstavlja temeljni dokument na področju nacionalne zakonodaje vsake države članice Evropske unije.

Vodna direktiva ima za cilj vzpostavitev dobrega stanja površinskih, podzemnih in obalnih voda do leta 2015. Njen namen je preprečevanje slabšanja stanja voda, preprečevanje onesnaženja pri viru, vzpostavitev mehanizmov za nadzor emisij in onesnaževanja ter uvajanje ekonomske cene vode in načela "povzročitelj plača".

V Sloveniji se Vodna direktiva uveljavlja v dveh zakonih: Zakon o vodah in Zakon o varstvu okolja, s pripadajočimi zakonskimi akti.

Vodna direktiva določa upravljanje voda, ki temelji na naslednjih ključnih načelih:

- Celovitost (celovita obravnava podzemnih voda, rek, jezer, morij),
- Medsebojno sodelovanje odgovornih uprav,
- Sodelovanje javnosti (načrtovanje in upravljanje voda)
- Zagotovitev dobrega statusa voda do določenega roka
- Upravljanje z vodami je razdeljeno po povodjih.

2.1.2 IPPC direktiva (International Plant Protection Convention, Directive 96/61/EC)

V devetdesetih letih se je začela postopno uveljavljati ideja o celovitem nadzoru in preprečevanju industrijskega onesnaževanja, ki bi obsegala vse vplive podjetja na okolje, v povezavi z najboljšimi tehnikami, ki so za posamezno vrsto proizvodnje uveljavljene in dostopne. Predstavlja eno od ključnih direktiv EU na področju okolja. Zahteva uvajanje najboljših razpoložljivih tehnik in preprečevanje prenosa onesnaževanja iz enega medija v drugega z uvajanjem integralnih okoljskih dovoljenj. Predpisuje spoštovanje in izvajanje preko 30 drugih direktiv EU s področja zraka, vod, odpadkov, nevarnih snovi, hrupa, elektromagnetnega sevanja, ... Brez tega dovoljenja podjetja v industriji ne morejo izvajati svoje dejavnosti. Slovenija je IPPC direktivo prenesla v svoj pravni red leta 2004, in sicer z Zakonom o varstvu okolja (v nadaljevanju ZVO-1). ZVO-1 in IPPC uredba sta v RS uvedla okoljevarstveno dovoljenje, ki ga morajo danes pridobiti upravljalci naprav, ki lahko povzročajo onesnaženje okolja večjega obsega.

Nosilci IPPC dovoljenj naj bi zagotavljali upoštevanje sledečih načel:

- Upravljalci naprav preventivno ukrepajo pri preprečevanju onesnaženja, še posebej z uporabo najboljših razpoložljivih tehnologij
- Preprečevanje nesreč
- Odpadki, ki jih ni mogoče predelati, se varno odstranijo
- Energija se uporablja učinkovito
- Ne povzroča se občutnega onesnaževanja
- Lokacija, kjer se naprava nahaja, se po dokončnem prenehanju obratovanja povrne v zadovoljivo stanje

2.1.3 Direktiva o emisijah iz industrije (Industrial emissions Directive, Directive 2010/75/EU)

Decembra leta 2010 je bila objavljena nova direktiva o emisijah iz industrije. Javna obravnava je potekala dve leti in je nadomestila sedem obstoječih direktiv (IPPC direktivo 96/61/EC, direktivo o emisijah v zrak iz velikih kurilnih naprav 2001/80/EC, direktiva o sežigu odpadkov 200/76/EC, direktiva HOS 1999/13/EC in treh direktiv TiO_2 78/186/EGS, 82/883/EGS, 92/112/EGS) s področja industrijskega onesnaževanja. Direktiva je prenovila in v nekaterih primerih zaostila zahteve po zmanjšanju onesnaževanja okolja. Prinesla je nove zaveze za obstoječe IPPC naprave, hkrati pa razširila nabor dejavnosti, ki morajo pridobiti celovito okoljevarstveno dovoljenje. Tako so morala podjetja z dobljenim okoljevarstvenim dovoljenjem za IPPC naprave dovoljenja obnoviti.

Direktiva daje večjo težo emisijkim vrednostim, ki jih je mogoče doseči z uporabo najboljših razpoložljivih tehnologij (BAT- best available technology), s katerimi se želimo čim bolj približati nizkemu izpustu emisij v okolje. Države so lahko le izjemoma dovolile odstopanja, ki pa so morala biti upravičena in podprta z obrazložitvami. To naj bi privedlo k poenotenju zahtevanih pogojev na ozemlju cele EU [3].

2.1.4 Direktiva o čiščenju komunalne odpadne vode (Urban Waste Water Treatment Directive, Directive 91/271/EEC)

Predstavlja eno od ključnih orodij vodne politike v Evropi. Njen cilj je varovanje okolja pred škodljivimi vplivi odvajanja komunalne odpadne vode iz naselij in biološko razgradljive tehnološke odpadne vode iz kmetijsko-živilskega sektorja. V ta sektor med drugimi štejemo mlečno-predelovalno industrijo, mesno industrijo, pivovarne itd. Direktiva zahteva ustrezno zbiranje odplak ter ureja odvajanje odpadne vode z določanjem minimalnega načina obdelave, ki ga je treba zagotoviti, in najvišjih vrednosti emisij ali velikih onesnaževal za organsko obremenitev in hranilne snovi. Izvajanje te direktive je predstavljalo izziv predvsem s finančnega in načrtovalnega vidika, saj predstavljajo te spremembe veliko naložbo v infrastrukturo, kot so kanalizacija in čistilne naprave.

2.2 Slovenska zakonodaja

Odpadne vode iz nekaterih industrijskih naprav se odvajajo v javno kanalizacijo, ki se zaključi s komunalno čistilno napravo, iz drugih pa neposredno v vodotoke. S tem odpadne tehnološke vode vplivajo na površinske kot na podzemne vode, ki v veliki večini predstavljajo vir pitne vode. Za zmanjševanje emisij odpadnih vod iz industrije je nujno potrebno zagotoviti ustrezno predčiščenje tehnoloških odpadnih voda pred odvajanjem v okolje.

2.2.1 Industrijske naprave

Industrijska naprava je tehnološka enota, v kateri poteka proces ali več procesov, ki pri odvajanju tehnološke odpadne vode povzročajo onesnaževanje voda. Povzročajo lahko emisije snovi v vode, tla, zrak, okolico obremenjujejo s hrupom in elektromagnetnimi sevanji, pri njihovi dejavnosti pa lahko nastajajo tudi odpadki. Po Zakonu o varstvu okolja (Uradni list RS, št. 41/2004, 17/2006 - ORZVO187, 20/2006, 28/2006 - Skl. US, 49/2006 - ZMetD, 66/2006 - Odl. US, 33/2007 - ZPNačrt, 57/2008 - ZFO-1A, 70/2008, 108/2009, 48/2012, 57/2012, 92/2013; ZVO - 1) se naprave delijo na :

- Naprave, ki lahko povzročijo onesnaženje okolja večjega obsega (68. člen ZVO – 1) in zanje veljajo dodatna določila
- Vse ostale naprave, za katere velja 68. člen ZVO – 1

2.2.2 Predpisi, ki urejajo emisije odpadnih vod iz industrijskih naprav

Posebne zahteve v zvezi z emisijami snovi pri odvajanju tehnoloških odpadnih vod iz naprav določajo emisijske uredbe. Osnovna in splošna je Uredba o emisiji snovi in toplote pri odvajanju odpadnih voda v vode in javno kanalizacijo (Uradni list RS, št. 64/2012). Posebne zahteve v zvezi z emisijo snovi pri odvajanju tehnoloških odpadnih vod določajo emisijske uredbe, ki se nahajajo v predpisih in veljajo za posamezne industrijske oziroma storitvene dejavnosti. Trenutno obstaja 33 specialnih uredb, ki pokrivajo emisije pri odvajanju odpadnih vod iz različnih dejavnosti. Ti predpisi določajo mejne vrednosti emisij v posameznih dejavnostih. Izražene so lahko kot:

- koncentracija snovi;
- količina snovi na maso izdelka ali surovine,
- maksimalna letna dovoljena količina posamezne odvedene nevarne snovi.

Z omenjenimi predpisi so pokrita področja: proizvodnja in predelava azbesta, industrija neželeznih kovin, industrija litja kovin, proizvodnja železa in jekla, proizvodnja celuloze, emisije padavinskih vod z javnih cest, priprava voda, emisije, ki nastanejo z dimnimi plini, emisije halogeniranih ogljikovodikov, emisije kadmija, emisije živega srebra, farmacevtska industrija, proizvodnja fitofarmacevtskih sredstev, proizvodnja hladilnih vod, izcedne vode iz odlagališč, kafilerije in klavnice, kloralkalna elektroliza, proizvodnja lepil, proizvodnja kovinskih izdelkov, proizvodnja in predelava hrane ter krmil, proizvodnja olj in masti, proizvodnja papirja, proizvodnja peroksidov in peroboratorov, proizvodnja pijač, pralnice tekstilij in kemične čistilnice, proizvodnja premoga, reja živali, sežig odpadkov, proizvodnja stekla, tekstilna industrija, proizvodnja titanovega dioksida, usnjarska industrija, emisije v povezavi z motornimi vozili in zdravstvena dejavnost. Za vse ostale dejavnosti, ki se ne uvrstijo pod posebno uredbo, velja t.i. splošna uredba o emisiji snovi in toplote pri odvajanju odpadnih vod v vode in javno kanalizacijo (Uradni list RS, št. 64/2012).

2.2.3 Zakon o varstvu okolja

Prvi Zakon o varstvu okolja je bil sprejet leta 1993. Urejal je varstvo življenja in z njim neločljivo povezanega naravnega okolja ter splošne pogoje rabe naravnih dobrin kot temeljnega pogoja za zdrav in obstojen trajnostni razvoj. Posegi v prostor morajo izhajati iz uravnovešenosti razvojnih in okoljskih potreb. Cilji varstva okolja so preprečitev in zmanjšanje obremenjevanja okolja, ohranjanje in izboljšanje kakovosti okolja, trajnostna raba naravnih virov, zmanjšanje rabe energije in večja uporaba obnovljivih virov energije, povečanje snovne učinkovitosti proizvodnje in potrošnje ter opuščanje in nadomeščanje uporabe nevarnih snovi [6].

2.2.4 Okoljevarstveno dovoljenje

Za obratovanje naprave mora upravljalec naprave po določitih ZVO-1 glede emisij v vode, če pri njeni dejavnosti nastajajo emisije snovi v vode, za katere so predpisane mejne vrednosti, vedno pridobiti okoljevarstveno dovoljenje (OVD). Okoljevarstveno dovoljenje se mora pridobiti pred pridobitvijo gradbenega dovoljenja. Pristojni organ izda gradbeno dovoljenje šele na podlagi pravnomočnega OVD glede emisij v vode. Okoljevarstvena dovoljenja izdaja Agencija Republike Slovenije za okolje. Za IPPC napravo se dovoljenje izdaja za 10 let, za ostale naprave pa za 5 let.

Vsebino OVD določa 83. člen ZVO-1, natančnejša vsebina glede emisij v vode pa je definirana v 15. členu splošne uredbe. V izreku OVD je naveden naziv in naslov upravljalca naprave, naprava in njena zmogljivost, lokacija naprave, vrste odpadnih vod, iztoki in merilna mesta, opredelitev, kam se odpadna voda odvaja, količine posameznih vrst odpadnih vod (največja letna, največja dnevna, največji 6-urni povprečni pretok), ukrepi za zmanjšanje emisij, zahteve po izvajanju prvih meritev, ki jih je treba meriti, obveznosti poročanja in ukrepanja ter čas trajanja dovoljenja. Določena je tudi največja letna količina nevarnih snovi, ki jih lahko naprave odvedejo v vodotok.

2.2.5 Prve meritve in obratovalni monitoring

Po prvem zagonu nove ali rekonstruirane naprave se izvedejo prve meritve. Nato se na letni ravni v enakomernih presledkih izvaja obratovalni monitoring. Prve in občasne meritve mora zagotoviti upravljalec naprave, izvede pa jih pooblaščen izvajalec s strani Agencije RS za okolje. Meritve se izvajajo z namenom spremljanja učinkovitosti izvedenih ukrepov in doseganja v predpisih določenih mejnih vrednosti. O meritvah se izdela poročilo, ki ga je potrebno predložiti najpozneje v 30 dneh po izvedenih meritvah. Urad za okolje ARSO od leta 2000 naprej zbira poročila in vnaša podatke o emisijah v podatkovno bazo.

2.2.6 BREF referenčni dokumenti

Dokumenti predpisujejo vrednosti, ki jih je mogoče dosegati z uporabo najboljših razpoložljivih tehnik. Danes poznamo 33 referenčnih dokumentov. Večina predpisuje posamezne sektorje v industriji, nekateri pa so bolj splošni in predstavljajo najboljše razpoložljive tehnike na področjih energetske učinkovitosti, monitoringa, skladiščenja, hladilnih sistemov itd. V dovoljenjih morajo biti upoštevane posebnosti lokacije z lokalnimi okoljskimi pogoji in tehničnimi karakteristikami naprave. Ne smejo pa predpisovati uporabo točno določene tehnologije. Vsebina teh dokumentov je dinamična in se obnavlja vsakih nekaj let. BAT smernice so večinoma povzete po ATV in VDI smernicah, saj imajo inženirska združenja iz Nemčije dolgoletno tradicijo in veliko praktičnega znanja s področja čiščenja tehnoloških odpadnih voda. ATV norme predstavljajo že mnogo let osnove projektantom pri načrtovanju okoljevarstvenih tehnologij.

Preglednica 1: Najboljša razpoložljiva tehnika

Najboljše:	Pomeni učinkovitost pri doseganju visoke splošne ravni varstva okolja;
Razpoložljive:	Vključuje postopke, ki so razviti do stopnje, ko je možna njihova implementacija v določenem industrijskem sektorju pod ekonomičnimi in tehnično izvedljivimi pogoji. Pri tem je potrebno upoštevati stroške in prednosti, dokler so ti sprejemljivo dostopni izvajalcu, in sicer ne glede na to, ali se postopki uporabljajo in proizvajajo v obravnavani državi članici ali ne.
Tehnike:	Vključuje tako uporabljeno tehnologijo, kot tudi način načrtovanja obrata oz. odlagališča, gradnjo, vzdrževanje, proizvodnjo in dokončno ustavitev;

BAT nekaterih najpomembnejših industrijskih panog v Sloveniji:

1. Živilsko predelovalna industrija:
 - Proizvodnja in predelava hrane, pijače in mleka: FDM; BREF-Avg06; Food, Drink and Milk Industries
 - Intenzivna vzreja živali: IRPP; BREF-Jul03; Intensive Rearing of Poultry and Pigs
 - Klavnice in živalski produkti: SA; BREF-Maj05; Slaughterhouses and animal By-products
2. Kemična industrija:
 - Čiste organske kemikalije: OFC; BREF-Aug06; Organic fine chemicals
 - Obdelava odpadnih vod in odpadnih plinov in ravnanje z njimi v kemični industriji: CWW; BREF-Feb03; Waste Water and Waste Gas Treatment
 - Polimeri: POL; BREF-Avg07; Polymers
 - Posebne anorganske kemikalije: SIC; BREF-Avg08; Specialty Inorganic Chemicals
 - Proizvodnja anorganskih kemikalij v velikih količinah – amonijak, kisline in gnojila: LVIC-AAF; BREF-Avg07; Inorganic Chemicals, Ammonia, Acids and Fertilisers
 - Proizvodnja anorganskih kemikalij v velikih količinah – trdne in druge: LVIC-S; BREF-Avg07; Manufacture of Large Volume Inorganic Chemicals
 - Proizvodnja organskih kemikalij v velikih količinah: LVOC; BREF-Feb03; Large Volumes Organic Chemicals Industry
 - Industrija klor-alkalnih izdelkov: CAK; BREF-Dec01; Chlor-Alkali manufacture
3. Tekstilna industrija:
 - Obdelava tekstila: TXT; BREF-Jul03; Textile processing
4. Papirna industrija:
 - Industrija celuloze in papirja: PP; BREF-Dec01; Pulp and paper manufacture
5. Železarska industrija:
 - Obdelava železnih kovin: FMP; BREF-Dec01; Ferrous Metal Processing
 - Kovačnice in livarne: SF; BREF-Maj05; Smitheries and Foundries
 - Proizvodnja železa in jekla: Iron and Steel Production

3 LASTNOSTI ODPADNE VODE

Odpadna voda je voda, ki se, po uporabi ali kot posledica padavin, onesnažena odvaja v vode neposredno ali po kanalizaciji. Je zapletena mešanica naravnih anorganskih in organskih snovi mešanih z umetnimi snovmi. Odpadno vodo lahko ovrednotimo na podlagi fizikalnih, kemijskih in bioloških lastnosti. Vsako leto se soočamo s porastom vsebnosti novih organskih sintetiziranih snovi in težkih kovin tudi v komunalni vodi.

Z razvojem analitike lahko določamo sledove posameznih sestavin, ki jih prej ni bilo mogoče identificirati. Tako dobimo boljši vpogled v obnašanje posameznih onesnaževal in proces čiščenja ter v kakovost iztoka odpadne vode iz čistilne naprave. Zaradi vedno strožjih zahtev zakonodaje, ki se nanaša na izpust odpadne vode v naravno okolje in ravnanja s trdnimi in tekočimi snovmi, ki so ostanek čiščenja odpadne vode, se pojavlja potreba po izboljšanju postopka za določitev značilnosti odpadne vode, ki vstopa na čistilno napravo, kar lahko pripomore k izboljšanju učinkovitosti procesa čiščenja.

Po viru nastanka jih delimo na:

- Tehnološke odpadne vode, ki nastajajo predvsem pri industriji, kmetijstvu in obrti. Med tehnološke vode spadajo tudi hladilne in izcedne vode iz deponij.
- Komunalne odpadne vode
- Meteorne odpadne vode

Ker je narava komunalne odpadne vode relativno konstantna, izjemna raznolikost industrijskih odplak poziva posameznika k individualni preiskavi za vsako vrsto industrije in velikokrat prinese uporabo specifičnih procesov čiščenja. Tehnološka odpadna voda se spreminja s spremembo proizvodnje in planom proizvodnje. Taka voda se s časom bistveno bolj spreminja kot komunalna odpadna voda. Zato je temeljito razumevanje proizvodnih procesov in organizacije sistema bistvenega pomena.

Poznamo štiri glavne vrste industrijskih odplak [5]:

- Splošne proizvodne odplake (večina procesov povzroča povišanje onesnaževalcev zaradi stika vode s plini, tekočinami ali trdnimi snovmi. Ponavadi so pri rednih proizvodnjah tokovi znani, vendar pa je za določene specifične industrije težko analizirati iztoke, ker se nenehno spreminjajo.)
- Specifične odplake (nekatero odplake je potrebno ločiti iz procesa zaradi posebnih dodatnih obdelav čiščenja)
- Storitvene odplake (hladilne, kotlovne vode)
- Prekinjajoče se odplake (naključno puščanje med obdelavo ali skladiščenjem, pralne vode, onesnažena voda zaradi velikih količin padavin)

Za pravilno projektiranje industrijskih čistilnih naprav je potrebno pazljivo spoznati vse parametre:

- Vrste proizvodnje, zmogljivosti, cikli, uporaba surovin
- Sestava vode v industrijskem obratu
- Možnost ločevanja odplak in njeno recikliranje
- Vrsta in dnevna količina odplak
- Povprečni in najvišji urni pretoki

Potrebno je paziti na sekundarno onesnaženje, četudi je redko, saj lahko ogrozi delovanje določenih delov čistilne naprave (lepila, katrani, razna vlakna, olja, peski) [5].

3.1 Fizikalne lastnosti

K fizikalnim lastnostim odpadne vode prištevamo barvo, vonj, temperaturo, motnost, prevodnost, porazdelitev trdnih delcev, gostoto, spreminjanje pretoka in usedljivost. Z navedenimi lastnostmi lahko operater čistilne naprave na preprost način pridobi dobre informacije o vtoku, iztoku in delovnih razmerah v čistilni napravi.

3.1.1 Temperatura

Temperatura odpadne vode je običajno nekoliko višja od vode v vodovodnem sistemu, odvisna pa je od geografskega območja in uporabe vode. Zaradi vpliva na kemijske reakcije in reakcijske hitrosti vodno življenje in primernost vode za koristno uporabo predstavlja zelo pomemben parameter.

Povečanje temperature lahko povzroči spremembe v vrstah rib, ki živijo v tekočih vodah. Industrijske ustanove, ki uporabljajo površinsko vodo za hlajenje, posebej kontrolirajo iztoke po hlajenju, da ne povzročijo prevelikega dviga temperature v tekočih vodah [6]. Dvig temperature ima direkten vpliv na stres ali smrt na temperaturo občutljivih živali, povišan metabolizem mikroorganizmov ter večjo strupenost toksinov. Dvig prav tako zniža topnost raztopljenih plinov. Občutljive vrste ostanejo brez kisika v vodi, predvsem če se dvigne BOD₅ zaradi povišanega metabolizma mikroorganizmov.

Problem predstavlja izločanje dušika iz medija, ki povzroča ustvarjanje mehurčkov in dekompresijsko bolezen pri ribah in nevretenčarjih [7].

3.1.2 Motnost

Motnost je merilo za prepustnost svetlobe skozi vodo in je odvisna od prisotnosti koloidnih delcev in finih suspendiranih snovi. Svetloba se absorbira ali sipa na koloidnih delcih in tako preprečuje njeno prepustnost. Merilo za motnost je osnovano na primerjavi intenzitete razpršenja svetlobe vzorca in referenčne suspenzije. Referenčni standard za določanje motnosti je suspenzija formazina [6]. Poleg

barve je prva kvaliteta, ki jo uporabnik opazi. Motnost moramo čimbolj odstraniti zaradi pravilne dezinfekcije, da odstranimo mogoče polutante vezane na suspendirane snovi (težke kovine) ter da ščitimo vodne objekte pred sedimentacijo[5].

3.1.3 Barva

Sveža odpadna voda iz naselij je navadno rumenosiva, odpadna voda, ki je prišla v fazo gnitja, pa je siva, temnosiva ali celo črna. Rdečo barvo povzročajo mineralna onesnaženja kot je na primer železo. Magnezijevi oksidi povzročajo rjavocrno obarvanost vode. Zaradi organskih snovi (listje dreves, lesni odpadki, ostanki rastlin,...) se v vodi pojavijo razni tanini in organske kisline, ki povzročajo rumenorjavo barvo. Ločimo navidezno obarvanost odpadne vode, ki je posledica suspendiranih snovi, in resnično oz. dejansko barvo vode, ki je posledica raztopljenih snovi in ostane po odstranitvi suspendiranih snovi. Največje onesnaževalke z barvili predstavljajo tekstilne, papirne, prehrambne, procesne in metalurške industrije z izpuščanjem velikih koncentracij najrazličnejših organskih in anorganskih barvil [9].

3.1.4 Vonj

Sveža odpadna voda ima značilen neprijeten vonj, ki je manj neprijeten od vonja odpadne vode, ki je bila izpostavljena anaerobnim pogojem. Vonj je subjektiven parameter. Nekatere snovi v odpadni vodi so lahko toksične, zato moramo biti previdni, ko zaznamo neprijeten vonj. Najbolj značilen vonj sečnine in zagnite odpadne vode je vodikov sulfid [6].

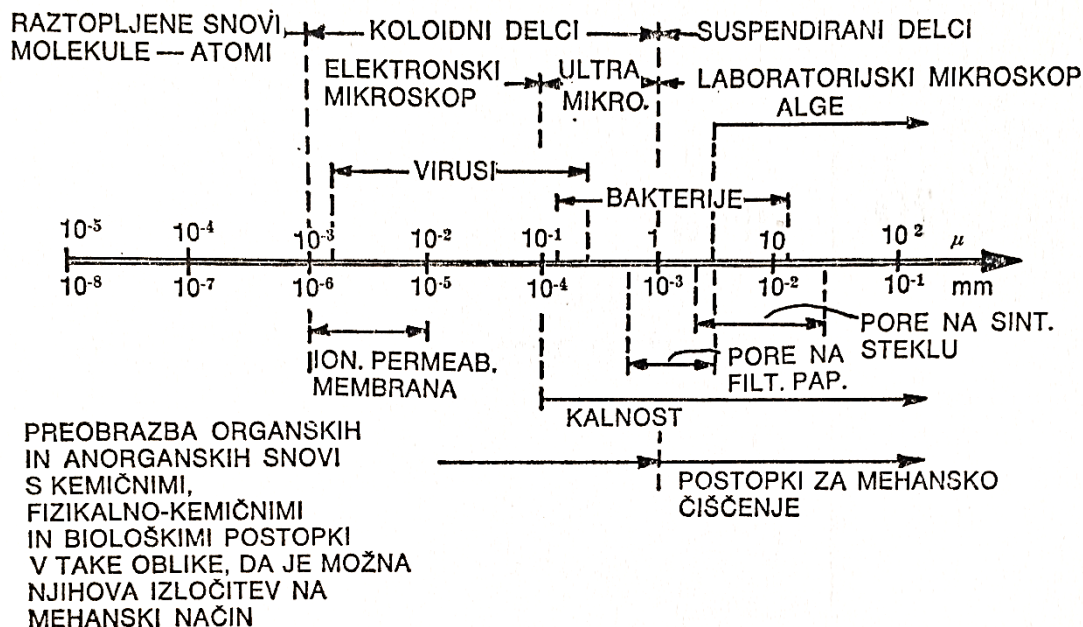
3.1.5 Prevodnost

Voda je rahlo prevodna snov. Prisotnost raztopljenih mineralov v vodi poveča prevodnost, ki se razlikuje glede na temperaturo. Odpadna voda ima normalno območje prevodnosti, ki je neposredno povezano s koncentracijo raztopljenih snovi v vodi. Povečanje prevodnosti je pogost vzrok onesnaževanja v odpadni vodi iz industrijskih virov. Merimo jo s pomočjo specialne elektrode in je izražena v micro-siemensih (μScm^{-1}) [7].

3.1.6 Porazdelitev delcev

Odpadna voda vsebuje emisije treh vrst: trdne, tekoče in plinaste. Snovi v vodi so lahko raztopljene ali neraztopljene. Neraztopljene snovi razdelimo glede na njihovo gostoto na usedljive, lebdeče in plavajoče. Raztopljene in neraztopljene snovi se ločujejo s filtracijami skozi srednje gost filter papir.

Raztopljene snovi nato določimo kot sušino po sušenju pri 105° C, neraztopljene snovi pa kot filtrirane snovi tudi pri sušenju pri 105° C. Pri določanju tako ne zajamemo v vodi raztopljenih plinov, hlapnih snovi in snovi, ki pri izparevanju ali sušenju razpadejo z nastankom hlapnih komponent. Neraztopljene trdne snovi lahko razdelimo po njihovih velikostih (slika 1). Pri tem igra stopnja hidrofobnosti emisij pomembno vlogo.



Slika 1: Velikost delcev v odpadnih vodah [8]

3.1.7 Radioaktivnost

Naravna radioaktivnost je prisotna povsod. Vendar gre za zelo majhne količine, ki so sprejemljive za življenje ljudi. Pri tem se v Sloveniji meri predvsem radon. V površinskih vodah nihajo koncentracije radona med 95 – 5370 Bq/m³. Višje vrednosti so izmerili ob nahajališčih uranove rude, fosfatne industrije in na predelih bogatih s termalno in mineralno vodo. Izpusti iz Jedske elektrarne Krško odpade predvsem na radioaktiven izotop tritija, ki se prenaša kot voda ali vodna para. Onesnaženje slovenskih rek so tudi kanalizacijski sistemi iz bolnišnic (oddelki nuklearne medicine), kjer uporabljajo kratkoživi radionuklid ¹³¹I.

3.2 Kemijske lastnosti odpadne vode

Kemijske lastnosti lahko v grobem razdelimo na organske in anorganske. Organske spojine so navadno sestavljene iz vodika, ogljika in kisika, v nekaterih primerih tudi iz dušika. Odpadne vode običajno vsebujejo organske spojine proteinov (40 - 60 %), ogljikovih hidratov (25 – 50 %) in olj ter maščob (8 – 12 %) [6]. Med kemijske organske lastnosti štejemo: biokemijsko potrebo po kisiku (BPK), kemijsko potrebo po kisiku (KPK), celotni organski ogljik (TOC) in specifične organske spojine: celotni ogljikovodiki, adsorbiljivi halogeni (AOX), lahkoahlapni aromatski ogljikovodiki (BTX), težkoahlapne lipofilne snovi (maščobe, mineralna olja), lahkoahlapni klorirani ogljikovodiki (LKCH), polarna organska topila, fenoli, tenzidi (anionski, neionski), pesticidi.

Med anorganske lastnosti štejemo: pH, težke kovine, sulfate, kloride, anorganski fosfor, nitrate, organski dušik, amonij (NH_4^+), različne pline, specifične anorganske elemente in spojine ter radioaktivne elemente.

3.2.1 Biokemijska potreba po kisiku in biorazgradljivost

Biokemijska potreba po kisiku (BPK) predstavlja količino kisika, ki je potrebna za stabilizacijo ogljikovih organskih snovi skozi biokemijske procese. Običajno se popolna stabilizacija pojavi po 20 ali več dneh. Zaradi dolgotrajnega procesa so za določitev biokemijske potrebe po kisiku uvedli skrajšan čas. Standardizirali so metodo BPK_n (ISO 5815:2003), pri kateri je n 5 ali 7 dni. Za določeno odpadno vodo lahko pri temperaturi 20 °C biokemijsko potrebo po kisiku izvajamo več tednov.

Krivuljo, ki nastane, imenujemo krivulja biorazgradljivosti.

Biorazgradljivost lahko sestavljata dve ločeni krivulji. Prva predstavlja ogljikove spojine, ki porabljajo kisik do 3 tedne in se pri 20 °C popolnoma razgradijo. Druga krivulja pa predstavlja potrebo po kisiku iz prisotnih dušikovih spojin (nifikacija). Ta postane pomembna po 8 do 10 dneh [6].

3.2.2 Kemijska potreba po kisiku (KPK)

Kemijska potreba po kisiku je merilo za organsko onesnaženje v površinskih in odpadnih vodah. Z njim določamo vse organske snovi- biološko razgradljive in nerazgradljive. Predstavlja dopolnilo biokemijski potrebi po kisiku. Za njegovo določevanje se danes uporablja kalijev dikromat zaradi velike oksidacijske sposobnosti, uporabnosti za širok spekter vzorcev in enostavne določitve pribitka dikromata. V žveplovni kisli raztopini se s kalijevim dikromatom oksidira večina organskih snovi skoraj popolnoma v ogljikov dioksid in vodo, zato lahko istovetimo dobljene vrednosti KPK s popolno oksidacijo ogljikovih spojin.

3.2.3 pH

Je merilo za kislost ali bazičnost raztopine. Območje pH skale je od 1 do 14 pri temperaturi 25 °C.

Raztopine od 1 do 7 so kisle, od 7 do 14 pa bazične. Pri pH 7 govorimo o nevtralni raztopini.

Koncentracija hidronijevih ionov je zelo pomembna za odpadne vode. Njena spremenljiva vrednost se giblje med 6,5 in 8,5.

3.2.4 Kloridi

V naravi se kloridi pojavljajo kot rezultat izpiranja kamenin, ki vsebujejo kloride in trdne snovi, s katerimi pride voda v stik ter v obalnih področjih zaradi vdora slane vode. V odpadni vodi so nezaželeni in lahko vplivajo na ponovno uporabo obdelane odpadne vode. Vir kloridov so domače, kmetijske in industrijske vode, ki jih spuščamo v površinske vode [6].

3.2.5 Alkaliniteta

Predstavlja prisotnost hidroksidov (OH^-), karbonatov (CO_3^{2-}) in hidrogen karbonatov (HCO_3^-) ter kationov, kot so kalcijev, magnezijev, natrijev, kalijev ali amonijev ion. Poleg teh spojin lahko k alkaliniteti prispevajo tudi borati, silikati ter fosfati. Alkaliniteta v odpadni vodi preprečuje spremembe vrednosti pH, ki jih povzročajo dodatki kislin. Odpadna voda je običajno alkalna, ker sprejema svojo alkaliniteto iz vodnih virov, podtalnice in dodatkov, ki pridejo v odpadno vodo med domačo uporabo [6].

3.2.6 Dušik

Dušik je eden od bistvenih elementov za rast mikroorganizmov, rastlin, živali. Z drugo besedo ga imenujemo hranilo (nutrient) ali biostimulator. V odpadnih vodah se pojavlja kot amonijak (NH_4), amonij (NH_4^+), dušikov plin (N_2), nitritni ion (NO_2^-) in nitratni ion (NO_3^-). V večini organskih spojin je oksidacijsko stanje dušika -3. V odpadni vodi oblike dušika kažejo na nivo stabilizacije (mineralizacije) organskih snovi. Surova odpadna voda ima večjo koncentracijo organskega dušika in amonija. V naravi se dušik ves čas spreminja zaradi naravnih procesov. To spreminjanje imenujemo dušikov cikel [6].

3.2.7 Fosfor

Za rast alg in ostalih organizmov je bistven element tudi fosfor. V odpadnih vodah je potrebno kontrolirati količino fosforja zaradi čezmerne rasti alg v površinskih vodah, kar imenujemo tudi eutrofikacija. Pojavlja se v različnih oblikah, kot organsko vezani fosfor, polifosfati in ortofosfati (PO_4^{3-} , HPO_4^{2-} , H_2PO_4^- , H_3PO_4). Ortofosfati so najprimernejši za biološko rast mikroorganizmov, medtem ko se morajo polifosfati pred uporabo hidrolizirati [6].

3.2.8 Žveplo

Sulfatni ioni se pojavljajo v večini vodotokov, prisotni pa so tudi v odpadnih vodah. Potrebni so za sintezo proteinov in se sproščajo pri njihovi razgradnji. Pri anaerobnih pogojih se sulfat reducira v sulfid, ki ob prisotnosti vodika tvori strupen plin vodikov sulfid (H_2S). Z odpadno vodo vodikov sulfid (H_2S) difundira v kanalizacijske sisteme in se nabira na površinah kanalov. Nato lahko biološko oksidira v žvepleno kislino, kar povzroči korozijo kanalizacijskih sistemov [6].

3.2.9 Plini

Odpadne vode vsebujejo pline, kot so dušik (N_2), kisik (O_2), ogljikov dioksid (CO_2), vodikov sulfid (H_2S), amonijak (NH_4) in metan (CH_4). Dušik, kisik in ogljikov dioksid izvirajo iz atmosfere, najdemo jih v vseh vodah izpostavljenih na zraku. Vodikov sulfid, amonijak in metan pa izvirajo iz razgradnje, kar je potrebno upoštevati zaradi zdravja ljudi [6].

3.2.10 Kovine

Sledovi mnogih kovin so pomembne sestavine voda ter so pomembne za rast biološkega življenja, njihova odsotnost omejuje rast npr. alg. Prevelike količine pa lahko na žive organizme vplivajo negativno. V odpadni vodi so sledovi kovin vir izpustov iz gospodinjstev, industrije in pa infiltracije podtalnice [6]. Strupenost težkih kovin lahko razvrstimo po vrsti od najnevarnejših do najmanj: $\text{Hg} > \text{Cd} > \text{Cu} > \text{Zn} > \text{Ni} > \text{Pb} > \text{Cr} > \text{Al} > \text{Co}$, čeprav je to posplošen izraz, saj se ranljivost na kovine razlikuje od vrst organizmov [7].

3.3 Biološke lastnosti odpadne vode

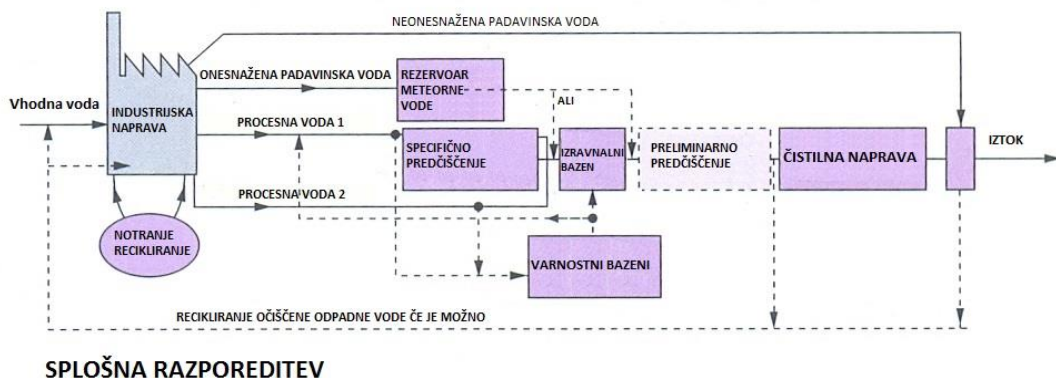
V odpadni vodi najdemo bakterije, glive, praživali, mikroskopske rastline in živali ter viruse. Večina živih organizmov je odgovorna in koristna za procese čiščenja odpadnih voda. Pozornost je potrebno nameniti patogenim organizmom. Tovrstni mikroorganizmi niso naravni sestavni del vodnih sistemov, ampak za svojo rast in razvoj običajno potrebujejo prisotnost živalskih gostiteljev. Njihovo razmnoževanje je zelo hitro in se hitro razširijo v danem vodnem sistemu, poleg tega pa so med njimi številni zelo trdoživi mikroorganizmi, katerih življenjska doba je zelo dolga. Potrebno je poudariti, da se možnost okužbe ali infekcije s časom ne zmanjšuje [9]. Takšni organizmi, ki se običajno pojavijo zaradi izločkov iz prebavnega trakta živali, povzročajo bolezni kot so kolera, tifus, paratifus, diareja in griža. Njihovo število je navadno majhno, zato jih je težko izolirati in diferencirati. Bakterije določamo kot celotne oziroma totalne koliforme (TC), fekalne koliforme (FC) in fekalne streptokoke (FS) s štetjem na 1 mL [6].

Pri bioloških faktorjih, ki vplivajo na čistilno sposobnost, razlikujemo anaerobne in aerobne procese. Anaerobne procese predstavljajo baterije, katere za svoje delovanje ne potrebujejo prisotnost kisika. Aerobne pa predstavljajo skupino bakterij, ki za razkroj potrebujejo kisik. Velja, da aerobni razkroj poteka hitreje in ne proizvaja slabega vonja v nasprotju z anaerobnim, kjer se pojavljajo vmesni produkti, kot so amonijak, metan, vodikov sulfid in nizko molekularne maščobne kisline.

4 PREGLED ODPADNIH VOD V NAJPOMEMBNEJŠIH INDUSTRIJSKIH PANOGAH

4.1 Splošna razporeditev

Odpadne vode so del vsake industrijske panoge. Zaradi kompleksnosti odpadnih materialov so spodaj razčlenjene le najpogostejše in največje onesnaževalke odpadnih voda. Cena čiščenja odpadne vode je odvisna v veliki meri od stopnje očiščenja in od velikosti industrijskega obrata. Shema čiščenja naj bi vsebovala stopnje, kot jih prikazuje naslednja slika.



Slika 2: Splošna razporeditev čiščenja industrijske odpadne vode [5]

Takšen sistem čiščenja vsebuje:

- recikliranje v enotah s ciljem:
 - zmanjšanje volumna vode, ki jo je potrebno očistiti
 - zmanjševanje porabljene vode
 - zaželeno obnavljanje surovin, če je to mogoče
- ločevanje izpustov:
 - prekinjeni izpusti:
 - onesnažene/neonesnažene padavinske vode
 - pralne vode
 - onesnažene/neonesnažene hladilne vode
 - neprekinjeni izpusti:
 - procesne vode, ki potrebujejo specifično predčiščenje
 - procesne vode, ki ne potrebujejo predčiščenja

Takšno ločevanje odpadnih vod omogoča vključitev skladiščenja, izenačevanja ali shranjevanja v varnostnih tankih. Cisterne za shranjevanje padavinskih vod so prazne in shranjujejo onesnaženo padavinsko vodo, preden se te regulirano vrnejo nazaj v vodovod. Enote hranilnikov in izenačevalnih tankov zahtevajo posebno predobdelavo. Spremenljiva stopnja izravnave cistern na kombiniranih tokovih odpadnih vod pred čiščenjem je namenjena normaliziranju tokov in obremenitvi

onesnaževanja, ki jo nato obdelamo. Varnostne cisterne so vedno prazne in so namenjene izključno hranitvi neskladnih odpadnih vod (nesreče, razlitje strupenih snovi,...), s katerim preprečimo škodo na naslednjih procesih.

Notranje recikliranje je praksa, ki je specifična za vsako industrijo posebej in cilja na povrnitev surovin s tem namenjeno opremo (premazni materiali, olja, masti, vlakna).

4.1.1 Specifično predčiščenje

Strategija ločevanja različnih tokov industrijske odpadne vode nam omogoča, da določene emisije učinkovito odstranimo že v začetni fazi čiščenja. Primeri takšnih postopkov so odstranjevanje:

- biološko neodstranljivega KPK z uporabo naprednih oksidacijskih postopkov ali adsorpcijskih postopkov (uporaba aktivnega oglja, specializiranih smol)
- toksičnih snovi
- NH_4
- onesnažene hladilne vode
- izbrane spojine kot so npr. žveplove spojine

4.1.2 Primarno čiščenje

V primarni fazi odplake tečejo skozi večje bazene, ločuje se gošča od oljnatih snovi. Zračni razpihovalci na dnu rezervoarjev razpihujejo usedline, da se maščoba lažje loči. Ko je potrebno, opravimo primarno čiščenje, ki zajema predvsem mehanske postopke:

- precejanje skozi grablje in sita najdemo v vseh industrijah
- odstranjevanje peska v peskolovih in masti pri odpadnih vodah iz železarskih industrij ter nekaterih živilskopredelovalnih industrij
- odstranjevanje olj v naftni in železarski industriji
- nevtralizacija
- hlajenje
- z uporabo koagulacije in flokulacije pri odstranjevanju suspendiranih snovi in koloidov, ločevanju toksičnih snovi ali nezaželenih kovin in soli

4.1.3 Sekundarno čiščenje

V segment sekundarnega čiščenja spadajo predvsem naravni sistemi, ki jih lahko razdelimo na naravne sisteme za čiščenje odpadne vode, sisteme z aktivnim blatom in sisteme s pritrjeno biomaso. S fizikalno-kemijskimi čiščenjem pri koagulaciji in flokulaciji odstranimo suspendirane snovi in koloide, v vodi pa nam še vedno ostane večina raztopljenih snovi. Te snovi se z veliko zanesljivostjo odstrani z biološkim čiščenjem.

4.1.4 Terciarno čiščenje

Namen terciarnega čiščenja je zagotoviti končno fazo obdelave in dvigniti kakovost odplak, preden se odvajajo nazaj v okolje. Za zagotavljanje predpisane kvalitete industrijske odpadne vode se:

- odstranjuje suspendirane snovi in koloide
- odstranjuje fosfate z obarjanjem z železovimi ali aluminijevimi solmi (redko kdaj z apnom)
- odstranjuje barvila, predvsem pri odplakah iz tekstilne industrije
- odstranjuje specifične snovi: pesticide, fungicide, kovine, nekovine, AOX, detergente, topne ogljikovodike, nitrate in sulfonatne derivate, različne anione,...

Treba je poudariti, da se zadnji trije procesi uporabljajo tudi v primerih predčiščenja. Priporočljivo je dimenzionirati proces čiščenja glede na ločene tokove odplak. Tako lahko odpadne vode z malo pretoka očistimo raje na začetku, kot pa na koncu, kjer se bo koncentracija nezaželenih snovi povečala. Če niso toksične, je smotrno terciarno čiščenje opraviti po sekundarnem, ko je velik del polutantov že odstranjen. Reciklirane očiščene vode se lahko ponovno uporabijo pri procesih hlajenja, pranja tal, požarni varnosti, ... Za zagotovitev primerne vode so potrebna še dodatna čiščenja.

Table 1
Tertiary treatment processes

Parameters eliminated	Techniques used						
	Oxidation		Membrane ⁽²⁾		Acti- vated carbon	Resins or specific absor- bants ⁽²⁾	Precipitation Coagulation Flocculation Separation ⁽¹⁾
	Toccatá, O ₃ , H ₂ O ₂ , UV ⁽³⁾	O ₃ + Biolo- gical	UF	*NF/ RO			
Suspended solids and colloid COD			×				×
Phosphate removal				×			×
Hard soluble COD	×	×		×	×		×
AOX	×	×		×	×		
Colour removal	×	×		×	×		×
Specific compounds	×			×	×	×	
Anions, cations				×		×	×
Metals				×			×

1. Please refer to chapter 10 for a description of classic separation techniques.

2. An advantage of using membranes or resins is that they produce treated water of perfect quality but this method does require appropriate pre-treatment and, above all, either the possibility of discharging saline concentrates into a natural environment or of re-processing them.

3. See chap.17.

Slika 3: Terciarni postopki čiščenja industrijskih odpadnih voda [5]

Agencija RS za okolje in prostor vodi evidenco industrijskih naprav, ki odvajajo odpadno vodo v okolje. Zaradi EU direktiv se količina odpadne vode z leti zmanjšuje. Na takšen trend vpliva tudi višanje cen dajatev, ki jih morajo plačati onesnaževalci. V spodnjih grafih je prikazano zmanjšanje najpomembnejših odpadnih emisij.

4.2 Živilsko predelovalna industrija

Ta vrsta industrije je precejšen porabnik vode, saj za liter pridelanega piva, mleka, gazirane pijače, vina pridelava od 1 do 5 L odpadne vode. Voda se v industrijskem procesu porabi za:

- pranje in prenos materiala
- pripravo pare
- hlajenje
- predstavlja del surovine (pivo)
- pranja reaktorjev, opreme, cevi, tal,...

Različna uporaba tehnološke vode ustvarja različne vrste odpadnih voda. Vseeno jih lahko kategoriziramo v pretežno organske in lahko razgradljive snovi z razmerjem KPK/BPK₅ < 2 in v večinoma kisle in hitro fermentirajoče snovi. Zato se pri živilsko pridelovalni industriji večinoma uporabljajo biološke oblike čiščenja. Za to vrsto industrije je značilno tudi sezonsko delovanje. Kmetijske pridelke je potrebno predelati takoj, ko se jih obere (sadje, zelenjava). Prisotna je tudi

sezonska potreba, ki jo narekujejo potrošniki (proizvodnja pijač). Takšni pogoji ustvarjajo nihanje količin emisij v odpadnih vodah, kjer je onesnaženje zelo veliko v kratkem obdobju in kratek čas. Takšna proizvodnja zahteva dva procesna načina čiščenja, eno v vrhuncu sezone in eno izven sezone. Pivovarne in tovarne alkoholnih pijač pri namakanju in stiskanju zrn žita in pri ostankih destiliranja alkohola spuščajo v odpadno vodo velike koncentracije raztopljenih organskih snovi, ki vsebujejo sladkor in fermentiran škrob. Podobno je pri proizvodnji sladkorja, kjer se pri pranju sladkorne repe in njenem transportu v odpadnih vodah pojavljajo velike koncentracije raztopljenih in suspendiranih organskih snovi (sladkorjev). Mlekarne pri proizvodnji mleka, smetane, sirotke proizvajajo velike koncentracije raztopljenih organskih snovi, v glavnem proteinov, laktoze in maščob. Pri proizvodnji brezalkoholnih pijač se pranje steklenic in čiščenje sadja kaže v povečani bazičnosti zaradi uporabe lugov pri čiščenju, povečani vsebnosti suspendiranih snovi in večjem BPK. Prav tako lahko v vodi zaznamo detergente. Konzerviranje živil povzroča veliko koncentracijo raztopljenih in suspendiranih organskih snovi.

Primer odpadne vode iz proizvodnje in polnjenja piva lahko potencialno vsebuje naslednje snovi, ki obremenjujejo okolje [10]:

- snovi, ki lahko oksidirajo-oksidirajoče snovi (izraženo v KPK/BPK₅ v mg/l)
- fosfor v obliki fosfatov, skupni
- dušik v obliki nitratov, skupni
- AOX-organski halogeni
- kovine in njihove soli: Hg, Cd, Pb, Cu, Ni, Cr
- neraztopljene snovi

Fizikalno-kemijski procesi se v živilsko predelovalni industriji uporabljajo večinoma pri terciarnem čiščenju. Predstavljajo pa čiščenje:

- težkega KPK
- obarvanosti
- fosforja
- suspendiranih snov

4.3 Kemična industrija

Kemična industrija je izredno raznovrstna panoga, ki jo na grobo razdelimo na petrokemijo, anorgansko kemijo, proizvodnjo specialnih in finih kemikalij ter farmacevtsko industrijo. Med fine kemikalije štejemo snovi, ki se proizvajajo v omejenih količinah in imajo relativno visoko ceno (>\$10/kg), s točno določenimi specifikacijami, ki se največkrat uporabljajo pri organski sintezi. Fine kemikalije se uporabljajo kot vhodne surovine za pridobivanje specialnih kemikalij. Velik spekter proizvodnje v kemijski industriji nam ne more opisati tipičnega procesa čiščenja industrijskih odpadnih voda. V industriji se ločujejo vodni tokovi med seboj (zelo/malo onesnažena površinska ali hladilna voda, sanitarna voda, anorganska neoporečna odpadna voda, procesna odpadna voda, odplake z visokim tveganjem). Čistilne naprave morajo biti čim bolj fleksibilne za spremembe ali dopolnitve spreminjanja industrijskih procesov.

Pri proizvodnji insekticidov in pesticidov se zaradi sredstev, s katerimi se opravlja pranje in prečiščevanje, poveča vsebina organskih snovi, benzena in snovi, ki so toksične za bakterije in ribe. Anilinske in nitratne sintetične barve, pri katerih v odpadnih vodah zaznamo fenole, imajo velik KPK ter dostikrat kisel pH. Na področju petrokemije (rafinerije nafte) se srečujemo z vodami iz raznih proizvodnih procesov, krekinga s paro, katalitskega krekinga in vodami s področja pretovarjanja in shranjevanja nafte. V njih zasledimo alifatične in aromatične ogljikovodike, ki so večinoma emulzirani v večji ali manjši koncentraciji, sulfide in suspendirane snovi. Povzročajo majhen BPK, izjemoma iz vod dobljenih v reakcijah fenolov. Gumarska industrija proizvaja odpadne vode zaradi pranja lateksa, čiščenja nečistoč iz surove gume. Za njih je značilen visok BPK in močan vonj. Zasledimo povečano koncentracijo suspendiranih snovi in kloridov. Spremeni se prav tako pH vode. Pri proizvodnji fosfatov, fosforne kisline in fosfatnega gnojila se zaradi pranja, precejevanja in flokulacije rud srečamo z glinami, muljem in olji z nizkim pH. Beležimo povečano koncentracijo suspendiranih delcev in spojine silicija ter fluora (SiF_6). Pri pridobivanju eksploziva se zaradi pranja TNT in bombažnega prahu pri prečiščevanju spremeni barva in vonj, prisotne so organske kisline, alkohol in celulozne snovi. Takšne vode imajo velik KPK.

4.4 Tekstilna industrija

V tej panogi se pri pripravljanju tekstilnih izdelkov srečujemo z proizvodnjo umetnih materialov in uporabo naravno pridobljenih materialov. Pri proizvodnji umetnih vlaken se srečujemo z proizvodnjo sintetičnih vlaken, viskoze, raznih poliamidov in poliestrov. V odpadnih vodah zaznamo prisotnost raznih topil, produktov fermentiranja in barvil. To so predvsem nevtralne vode z izraženim BPK_5 . Pri naravnih vlakninah se pri procesu proizvodnje srečamo s pranjem, beljenjem, barvanjem, tiskanjem in česanjem vlaken. Sproščajo se bazične ali kisle spojine, velika ali srednja koncentracija suspendiranih

snovi, velika ali zelo spremenljiva BPK₅, razni klorati, sulfidi, rastlinska olja. Pri obeh vrstah industrijskih vlaken pri beljenju zaznamo povečano bazičnost in povečano vsebnost spojin. Problem so tudi detergenti, ki lahko zaradi vsebnosti fosfatov povzročajo velike težave.

Večino škodljivih odpadkov tekstilne industrije predstavljajo topila, ki se uporabljajo za:

- kemično čiščenje sintetičnih in volnenih vlaken,
- barvanje,
- nekatere zaključene postopke za impregnacijo tekstilnih vlaken,
- čiščenje naprav.

Topila vključujejo tetrakloroetilen (PCE), trikloroetilen (TCE), benzen in etilen diklorid. Če te produkte spuščamo v zemljo, so lahko škodljivi za človeka in povzročajo glavobol, slabost, bolezni jeter, ledvic in pljuč. PCE in TCE sta dokazana povzročitelja raka.

4.5 Papirna industrija

Proces v papirni proizvodnji je razdeljen na dva glavna dela, in sicer pridobivanje celuloze in papirništvo. Ta dva procesa porabljata velike količine vode, ki se večinoma odvajajo v površinske vodotoke. Odpadne vode pridobljene iz te industrije se razlikujejo glede na:

- lastnosti uporabljenih surovin (listavci, iglavci, enoletne rastline,...)
- vrste proizvedene celuloze
- beljenja

Za pripravo papirne mase moramo les obdelati z nekaterimi proizvodnimi postopki kot so kuhanje, beljenje, pranje vlaken in prečesavanje vlaken. Pri tem se v vodi poveča KPK in BPK₅, spremeni se barva in poveča vsebnost suspendiranih snovi. V odpadni vodi zaznamo sulfide in spremenljiv pH.

4.6 Železarska industrija

V jeklnah vodo uporabljajo za pranje plinov v visokih pečeh ter za granulacijo žindre. Največkrat dobimo nevtralno odpadno vodo, ki ima včasih v sebi cianide in sulfide. Najbolj onesnažena voda se pojavi pri hladnem valjanju jekla, in sicer te odpadne vode vsebujejo amonijak in lužne kisline. Lužne kisline uporabljajo za odstranjevanje nečistoč s površin jekla (razne madeže, anorganske nečistoče, rjo, bakrove in aluminijeve zlitine). Emisije, ki se pojavijo v odpadni vodi, so raztopljene kovine, maziva in valjarska olja. Pri industriji oglja se pri čiščenju in sortiranju ter spiranju skrivalca pojavijo v vodi povečane vsebnosti suspendiranih snovi-oglja. Značilen nizek pH, vsebnosti fenolov, amonijaka in cianidov.

5 FIZIKALNO-KEMIJSKI POSTOPKI ČIŠČENJA TEHNOLOŠKIH ODPADNIH VOD

5.1 Koagulacija in flokulacija

Odpadna voda vsebuje veliko emisij, ki jih lahko kategoriziramo v tri skupine: suspendirane snovi, koloidni delci in raztopljeni snovi. Suspendirane snovi so mineralnega (pesek, glina, mulj,...) ali organskega izvora. Zraven moramo prišteti še mikroorganizme kot so bakterije, plankton, alge in virusi. Te snovi so v glavnem odgovorne za motnost in obarvanost odpadnih vod. Koloidni delci so istega izvora kot suspendirane snovi, le da so manjši (manj kot 1 mikron) in je zato njihovo usedanje zelo počasno. Še manjši (nekaj nanometrov) so raztopljeni snovi, običajno kationi ali anioni ter plini (O_2 , CO_2 , H_2S ,...). S procesom koagulacije in flokulacije odstranjujemo suspendirane in koloidne snovi. To se pojavi v zadnji fazi pri ločevanju trdnih in tekočih snovi s procesi usedanja, flotacije ali filtracije [5].

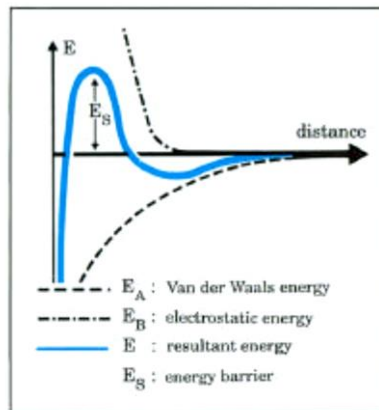
Preglednica 2: Usedalni čas delcev različnih velikosti pri temp. 20 °C in pod vplivom gravitacije [5]

Premer delca			Vrsta delca	Čas usedanja skozi 1m vode	Specifična površina m^2/m^3
mm	μm	Å			
10	10^4	10^8	Gramoz	1 sekunda	$6 \cdot 10^2$
1	10^3	10^7	Pesek	10 sekund	$6 \cdot 10^3$
10^{-1}	10^2	10^6	Fini pesek	2 minuti	$6 \cdot 10^4$
10^{-2}	10	10^5	Glina	2 uri	$6 \cdot 10^5$
10^{-3}	1	10^4	Bakterije	8 dni	$6 \cdot 10^6$
10^{-4}	10^{-1}	10^3	Koloidi	2 leti	$6 \cdot 10^7$
10^{-5}	10^{-2}	10^2	Koloidi	20 let	$6 \cdot 10^8$
10^{-6}	10^{-3}	10	Koloidi	200 let	$6 \cdot 10^9$

S tabele se lepo vidi, da sta velikost delca in njegova specifična površina obratno-sorazmerni količini. Tako so koloidni delci, ki se ne morejo usedati po naravni poti. Na koloidne delce vplivata dve glavni sili:

- Van der Waalsova sila, ki vpliva na strukturo in zgradbo koloidov ter na vrsto medija
- Elektrostatična sila, ki vpliva na površinsko napetost koloidov

Stabilnost koloidnih suspenzije je odvisna od ravnotežja med privlačno in odbojno silo zgoraj naštetih sil. Za destabilizacijo suspenzije je potrebno zmanjšati elektrostatično odbojno silo s koagulacijo.

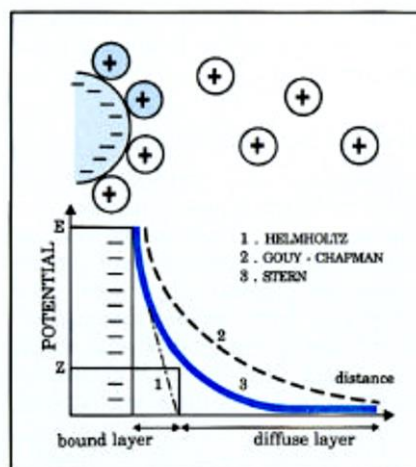


Slika 4: Stabilnost koloidne suspenzije [5]

5.1.1 Teorija dvojne plasti

V odpadni vodi koloidi vedno nosijo negativni naboj (nepravilnosti v kristalni strukturi, ionizacija obrobnih kemijskih skupin,...). Če želimo nevtralizirati negativno nabito površino, moramo v spojino dovajati pozitivne ione, ki se nato naberejo okoli negativne površine koloidov. Pojavilo se je več teorij:

- Helmholtzova teorija: plast pozitivnih ionov se v celoti porazdeli po površini koloida in povzroči nevtralizacijo
- Gouy-Chapmanova teorija: plast pozitivnih ionov se porazdeli neenakomerno okoli koloida; nevtralizacija se pojavi na večjih razdaljah
- Sternova teorija: združi skupaj Helmholtzovo in Gouy-Chapmanovo teorijo in predstavi teorijo dvojne plasti. Prva plast, ki je vezana na koloid, hitro izgublja potencial. Druga plast, ki je bolj difuzna, je podvržena manjši izgubi potenciala.



Slika 5: Teorija dvojne plasti [5]

5.1.2 Zeta potencial

Zaradi elektrostatičnih sil delujejo na koloidne delce odbojne sile. Na kratkih razdaljah od površine koloidnega delca je moč zelo velika, nato pa ta pri neskončni razdalji pojenja proti nič. Sile elektrostatskega naboja se ustvarijo na površini delca. To imenujemo primarni naboj. Dovolj velik primarni naboj pritegne obratno nabite ione in oblikuje trdno plast, ki jo imenujemo Sternova plast. Obratno nabiti ioni pritegnejo svoje obratno nabite ione v primerne plasti in tvorijo drugo plast oziroma Gouyeva plast.

Preglednica 3: Stopnje pri postopku koagulacije in flokulacije

Faza	faktor	izraz
Dodajanje koagulant	Reakcija z vodo: ionizacija, hidroliza, polimerizacija	Hidroliza
Destabilizacija	Stiskanje dvojne plasti	Koagulacija
	Specifična adsorpcija ionov koagulant na površino delcev	
	Posebne povezave ionov ali delčkov na površino delcev	
	Vključitev koloidov v hidroksidno oborino	
	Povezovanje s polimernih vrst koagulant	
Transport	Brownovo gibanje	Perikinetična flokulacija
	Gradient inducirane hitrosti	Orthokinetična flokulacija

Perikinetična flokulacija je povezana z Brownovim gibanjem, kjer delci manjši od $1\ \mu\text{m}$ pri termičnem gibanju molekul tekočine trkajo drug z drugim.

Orthokinetična flokulacija se nanaša na združevanje delcev večjih od $1\ \mu\text{m}$.

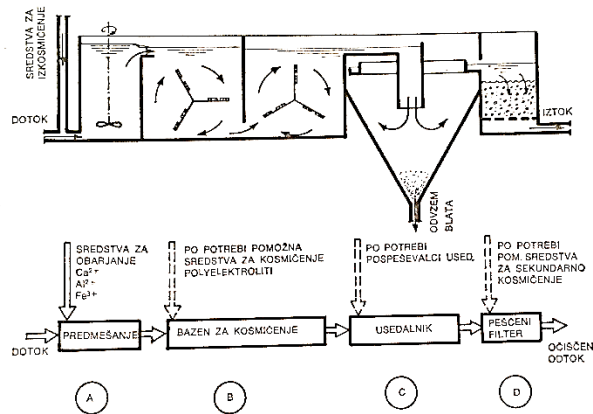
Za odstranjevanje suspendiranih in koloidnih snovi iz odpadne vode je v mnogih primerih dovolj koagulacija. Če pa so kosmi po koagulaciji slabo usedljivi, je potrebno povečati flokule z dodajanjem flokulantov. Poznamo naravne (škrobi, alginati) in sintetične polimere, ki so v vodi topni in jih imenujemo polielektroliti. Njihova posebna lastnost je, da imajo funkcionalne skupine vzdolž polimerne verige in lahko dobijo pozitiven ali negativen naboj. V osnovi so bolj učinkoviti sintetični flokulanti zaradi možnosti kontrole lastnosti vrste naboja in molekulske mase. Osnovani so na polikrilamidu in njegovih polimerih s poliakrilno kislino.

Uspešnost kosmičenja je odvisna od pravilne koagulacije. Za zagotavljanje pravilne razpršenosti reagenta potrebujemo reaktorje z močnim napajanjem in visokim gradientom hitrosti. Odvisno od

tehnologije je zadrževalni čas od nekaj sekund do nekaj minut. Poznamo rotorske mešalce, statične mešalce in turbaktorje. Rotorski so večinoma okrogli rezervoarji s potopljenim propelerjem. Statični mešalci so nameščeni direktno na cev ter imajo visok gradient hitrosti in kratek čas zadrževanja. Turbaktorji so zaprti reaktorji brez vrtljivih delov, ki delujejo pod pritiskom. Njihov minimalni čas zadrževanja je dve minuti, gradient hitrosti pa znaša 600 s^{-1} .

5.1.3 Postopek koagulacije in flokulacije

Tabela 12.2 Orientacijske vrednosti za dimenzioniranje usedalnikov po izkosmičenju [1] [2]

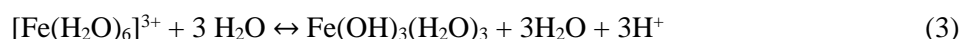


Slika 6: Shematski prikaz naprave za čiščenje odpadne vode z obarjanjem in kosmičenjem [8]

Koagulacija pri uporabi anorganskih soli:

Za zmanjšanje naboja koloidnih delcev dodajamo določene kemikalije, največkrat 2 ali 3 valentne soli kovin. Koloidne delce združujemo v večje aglomerate (kosme, mikrokosme) s pomočjo FeCl_3 , FeSO_4 , $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$, NaAlO_2 , $\text{KAl}(\text{SO}_4)_2$. Ioni močno skrčijo difuzno plast okrog koloidnega delca zaradi velike elektrostatske afinitete do negativnih nabojev, ki so adsorbirani na površini koloidnega delca. To opazimo kot znižanje zeta potenciala koloidnih delcev. Zaradi znižanja pride do izraza vpliv Van der Waalsovih sil, ki povzročijo aglomeracijo delcev v osnovno stanje mikroflokul.

Železovi (Fe^{3+}) in aluminijevi (Al^{3+}) ioni tvorijo z vodo komplekse tipa $[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$ ali $[\text{Al}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$:



V prisotnosti železovega (Fe^{3+}) ali aluminijevega (Al^{3+}) iona v vodi potekata zgornji reakciji. Vrednost pH odpadne vode z dodajanjem Fe^{3+} ali Al^{3+} pada. Kot končni produkt koagulacije dobimo praktično netopen železov (III) ali aluminijev (III) hidroksid. Vrednost pH odpadne vode pa znaša nekje med 6,0 in 8,0. Skupaj z nastalimi flokulami $\text{Fe}(\text{III})$ in $\text{Al}(\text{III})$ hidroksida izpade iz odpadne vode tudi

nečistoča. S pomočjo separacijskih postopkov nastale flokule odstranimo iz odpadne vode. Reagenti so uporabni le v določenem pH območju. Pri železovem sulfatu je to območje med pH 3,5 do pH 9,0 in pri aluminijevem sulfatu od pH 3,5 do pH 8,0. Optimalne rezultate dosežemo pri pH območju od pH 6,0 do pH 8,0 [9].

Topnost železovega hidroksida v nevtralnem območju je zelo majhna. Zaradi majhne topnosti se Fe^{3+} uporablja tudi za čiščenje pitne vode.

Organski flokulanti in mehanizem njihovega delovanja:

Uporabljamo lahko različne tipe organskih polielektrolitov, ki so v osnovi poliamidi ali polikrilamidi, bodisi same ali v kombinaciji z anorganskimi flokulanti. Njihova uporaba je pomembna pri čiščenju odpadnih voda, kjer s samimi anorganskimi koagulantni ni bila dosežena zadovoljiva stopnja čiščenja. Z optimalnim dodatkom izbranega polielektrolita dobimo zeta potencial, pri katerem se flokule hidrofobizirajo in stabilizirajo.

Ločimo tri vrste organskih polimernih flokulantov:

- kationski
- anionski
- neionski

Najvažnejši za odstranjevanje aglomeriranih koloidnih delcev v odpadnih vodah so kationski flokulanti. Po raztopitvi v vodi dobijo aktivne skupine pozitivno nabita jedra, ki privlačijo anglomerirane delce negativnega naboja in jih držijo skupaj. Osnovna veriga je visokomolekularna struktura poliakrilamida, poliamina ali poliakrilata.

Anionskih flokulantov ne moremo uporabljati posamično, razen če je koloidni sistem v odpadni vodi pozitivno nabit. Najboljši učinek dosežemo, če jih uporabljamo skupaj s kationskimi flokulanti.



Slika 7: Prikaz učinka flokulanta v odpadni vodi z veliko usedljivimi snovmi [15]

5.1.4 Jar test

Za zagotavljanje optimalne koagulacije moramo predhodno izvesti določeno število poizkusov, da ugotovimo optimalni dodatek kemikalij. Preskuse izvajamo v čašah z mešali, v katere dodajamo različne količine kemikalij. Cilj je dobiti dobro združevanje kosmov, ki nastajajo z destabilizacijo koloidov. Pri postopku koagulacije je pomembna hitrost mešanja. Zato najprej mešamo sistem pri 60 do 80 obr./min, da se koagulant enakomerno porazdeli po čaši, nato pa mešamo pri 30 obr./min okoli 15 min. Rezultate kvalitativno opišemo kot slabo, srednje, dobro ali zelo dobro. Sistem, ki deluje zelo dobro ob minimalnem dodatku kemikalij, uporabimo za analize, s katerim ugotavljamo učinke odstranjevanja določenih onesnaževal.

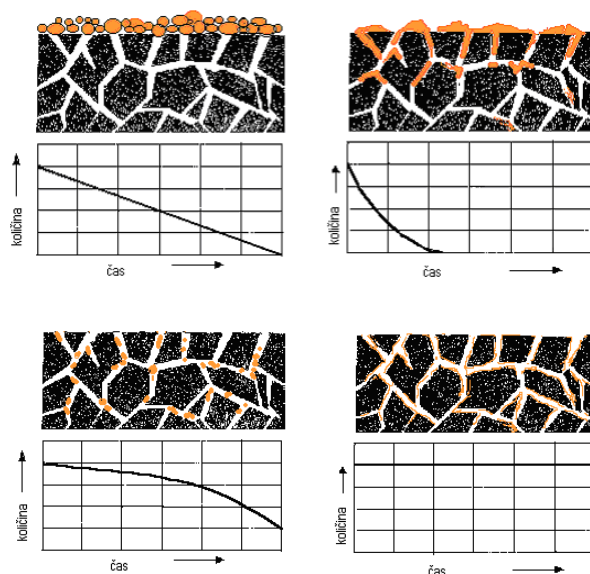
5.2 Adsorpcija

Adsorpcija je proces, kjer se molekule odstranjujejo z lepljenjem na površino trdnega substrata (absorbenta), večinoma z Van der Waalsovo silo. Absorbent mora imeti zelo veliko specifično površino, na katero se lahko ujamejo emisije. Med takšne materiale štejemo aktivne aluminije, glinaste koloide, hidrokside, adsorpcijske smole in aktivno oglje [7], ki je najbolj uporabljan material v teh industrijskih oblikah čiščenja odpadnih voda. Da bi bila površina adsorpcijskega materiala učinkovita, mora biti material predpripravljen. Uporablja se tako za pripravo pitne kot odpadne vode pri odstranjevanju organskih emisij vključno z detergenti. Z njim se odstranjuje neprijeten okus, vonj in barva.

Na kapaciteto adsorpcije vpliva več faktorjev:

- Vrsta površinsko aktivnega materiala
- Aktivne površine materiala (od 100 do 1800 m²/g)
- Vrste organskih nečistoč, ki jih čistimo
- Konstruktivskih lastnosti filtra
- Hitrosti pretoka

Pri procesih čiščenja s površinsko aktivnimi materiali se največkrat uporabljajo ustrezni filtri, ki so praviloma vedno kombinacija klasične filtracije in filtracije s površinsko aktivnim materialom. Najprej se uporablja peščen filter in šele nato odpadna voda odteka na filter z aktivnim materialom. Ko se aktivna površina zasiti z emisijami, lahko material še vedno služi kot filter, vendar pa zadržuje delce le mehansko. Na naslednjih slikah so prikazane različne možnosti zadrževanja delcev.



Slika 8: Možnosti zadrževanja delcev pri adsorpcijskih filtrih [15]

- A. Mehansko zadrževanje delcev
- B. Mehansko zadrževanje delcev po površini in volumnu
- C. Mehansko zadrževanje delcev po volumnu
- D. Zadrževanje delcev z adsorpcijo

Pri vezavi delcev nečistoč na površino se pojavljajo naslednje privlačne sile:

- Van der Waalsove ali disperzijske sile
- Sile med dipoli
- Indukcijske sile
- Vodikove vezi
- Kapilarna kondenzacija

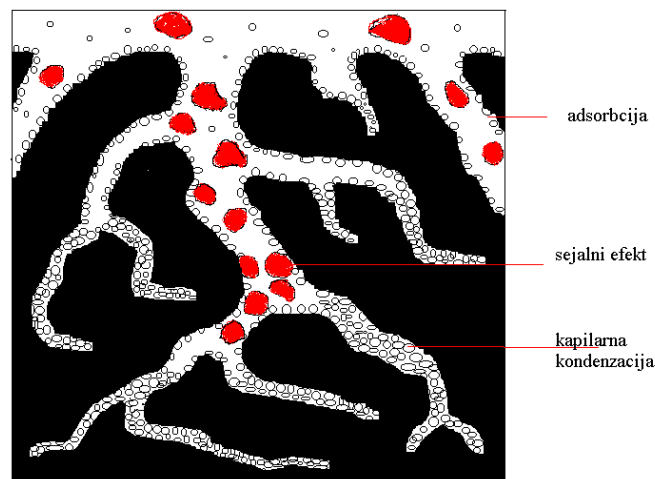
Van der Waalsove sile so neusmerjene in delujejo na kratke razdalje. Te sile niso odvisne od temperature. Sile med dipoli se pojavljajo poleg disperzijskih sil v primerih, ko imajo molekule polarne atomske skupine. Delujejo na večje razdalje in so močno odvisne od temperature. Zaradi toplotnega gibanja se dipoli močno dezorientirajo, kar povzroči slabljenje privlačnih sil. Indukcijske sile se pojavljajo pri deformaciji elektronskega oblaka z električnim poljem atomske skupine, posebno zaradi delovanja dipola. Os inducirane dipola je gibljiva, zato niso temperaturno odvisne. Vodikove vezi so močno usmerjene privlačne sile med molekulami. Nastajajo, kadar pride vodikov atom med dva močno elektro negativna atoma. Te sile se kažejo navzven kot pozitivni ali negativni elektro – kinetični potencial ali v drugi obliki. Adsorbirana plast je praviloma enomolekularna, zato zahtevamo od adsorbenta izredno veliko aktivno površino.

Pomemben proces je kapilarna kondenzacija, kjer prihaja do interakcije med dvema slojema adsorbiranega materiala na nasprotnih straneh. V kapilarah in notranjih vogalih pride zato do veliko

večje količine adsorbiranega materiala kot na odprtih površinah. Odvisno od adsorbirane snovi je lahko plast eno, dvo ali pa več molekularna. Kapilarna kondenzacija prihaja praviloma takrat, ko gre za tekočo snov, ki se adsorbira.

5.2.1 Aktivno oglje

Najbolj razširjen adsorbent je aktivno oglje, ki se ga pridobiva iz premoga, lignina, šote in lesa ob visokih temperaturah in odsotnosti kisika. Ima zelo porozno strukturo s specifično površino od 600 do 1500 m²/g. Delci so nepravilnih oblik z zelo porozno notranjo strukturo, kar omogoča veliko površino za adsorpcijo. Groba zunanja površina je idealna za sprejemanje mikroorganizmov, ki lahko povečajo adsorpcijo z biološkimi odstranitvenimi mehanizmi. Adsorpcija se povečuje s povečevanjem molekulske teže in znižuje z dvigovanjem pH-ja. Pri pH>9.0 je izkoristek procesa zelo slab [7]. Najtežje ločljive snovi so zelo polarne in linearne molekule z majhno molekulsko maso (enostavni alkoholi, primarne organske kisline,...) [5].



Slika 9: Prikaz združevanja delcev na aktivnem oglju [15]

Aktivno oglje je prisotno v dveh oblikah:

- Aktivno oglje v prahu (Powdered activated carbon- PAC)
- Aktivno oglje v granulah (Granular activated carbon- GAC)

5.2.2 Aktivno oglje v prahu (PAC)

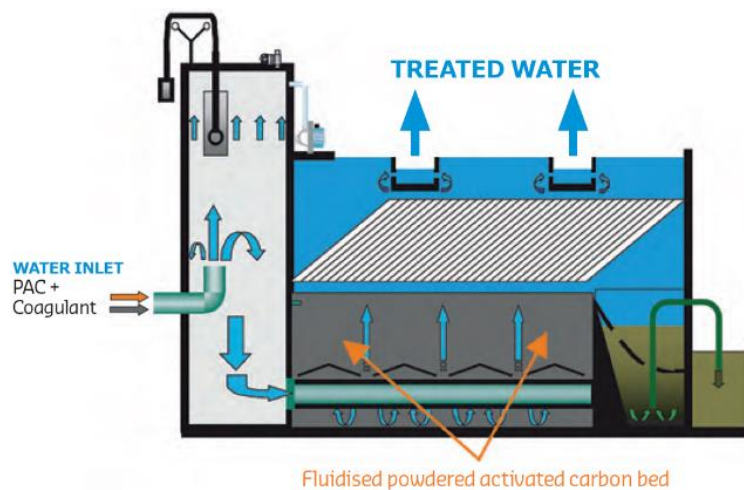
Prašno aktivno oglje je v obliki granul od 10 do 50 mg in je večinoma kombinirano z bistrenjem v bistrilniku. Če ga dodajamo zraven reagentov pri kosmičenju, vstopi v flocule in se ga odstrani iz vode skupaj s kosmi. To je priporočljivo pri kasnejši uporabi bistrilnikov s krožnim blatom (Densadeg) ali bistrilnikov s plastjo aktivnega blata (Pulsator, Superpulsator). Ti bistrilniki povečajo kontaktni čas, ko sta voda in oglje skupaj, in zato lažje dosežejo zaželen cilj. Uporaba Pulsatorja namesto statičnega usedalnika lahko zmanjša porabo aktivnega oglja od 15 do 40 % pri istih rezultatih [5].

Prednosti PAC:

- Je 2 do 3 krat cenejši od aktivnega oglja v prahu (GAC).
- Dodatno količino prahu lahko uporabljamo pri močnih onesnaženjih.
- Majhni stroški investicije, ko čiščenje vključuje flokuacijo in usedanje.
- Adsorpcija je hitra zaradi velike specifične površine prahu.
- Ker so kosmi težji zaradi aktivnega oglja, se pospeši proces usedanja.

Slabosti PAC:

- Ne moremo ga regenerirati, ko ga zmešamo z hidroksidnim blatom (ovrednoten kot odpadek).
- Težko je odstraniti zadnje sledi emisij, ne da bi dodali preveliko količino aktivnega oglja.



Operating principle of Pulsazur

Slika 10: PAC sistem od proizvajalca Degremont

5.2.3 Aktivno oglje v granulah (GAC)

Uporablja se v filtrskih slojih, skozi katere se pretaka odpadna voda in odlaga emisije. Voda, ki postopoma izgublja svoja onesnaževala, sreča cone aktivnega oglja, ki so vse manj nasičene, in zato bolj aktivne. Ali je ekonomsko upravičena uporaba aktivnega oglja, je odvisno od adsorpcijske kapacitete izražene v zadržanem KPK na kilogram. Za določen sistem čiščenja na podlagi aktivnega oglja je ta kapaciteta odvisna od:

- globine sloja: globlji kot je sloj, lažje se vrši adsorpcija in manjša je verjetnost pretiranega uhajanja skozi adsorpcijski material

- stopnje izmenjave: praksa kaže, da trije trije volumni vode na volumen aktivnega oglja zagotavljajo visoko stopnjo čiščenja močno onesnažene odpadne vode

Teorija daje samo indikacije o zakonih adsorpcije. Še vedno je potrebno zagotoviti strokovnjake, ki morajo opravijo dinamične teste v kolonah zadovoljivih velikosti, da lahko podamo prave rezultate.

Kompakten sloj ima štiri funkcije:

- filtracija: to moramo zmanjšati na minimum, saj se zaradi tega pojavlja zamašitev in zmanjšana možnost čiščenja (priporočljiva uporaba filtracije pred uporabo aktivnega oglja)
- podlaga za mikroorganizme: ta fenomen lahko pripomore k čiščenju, vendar ga je potrebno natančno nadzorovati (fermentacija, povzročča neprijetne vonjave, zamašitev filtra)
- katalitska sposobnost
- adsorpcija: mora ostati glavna funkcija procesa čiščenja odpadne vod

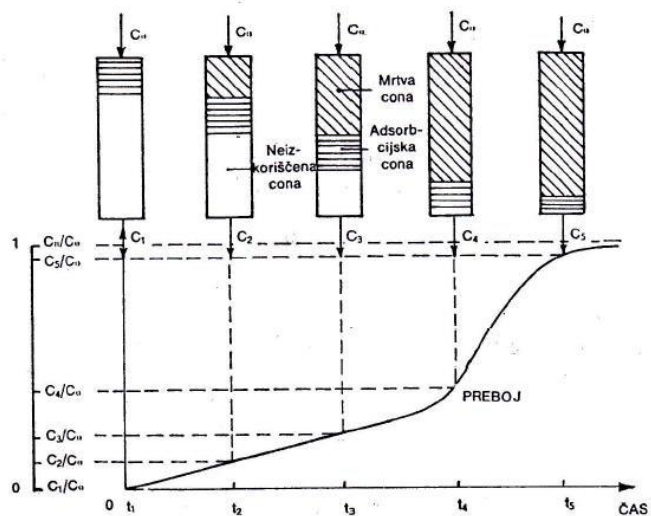
Poznamo tri vrste ureditve:

- enostavni fiksni sloj: razširjen pri pripravi pitne vode
- več fiksnih slojev: voda potuje skozi več kolon aktivnega oglja
- dinamični sloj: delujejo na principu povratnega toka

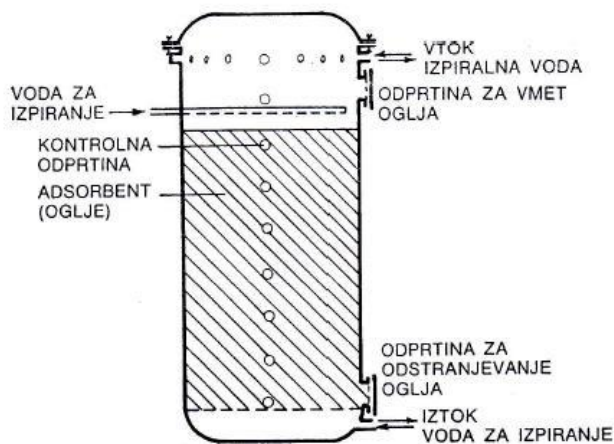
Regeneracija:

Ker je aktivno oglje drag material, bi bila njegova zamenjava ob vsakem zasičenju neekonomska. Zato ga je možno ponovno aktivirati s tremi metodami:

- parnim postopkom: omejen je z aktivacijo malo onesnaženega filtra (odmašitev površine zrna in dezinfekcija)
- termični postopek: s pirolizo se sežge vse adsorbirane emisije. Postopek mora potekati pri 800°C in kontrolirani atmosferi. Pri vsaki aktivizaciji se izgubi od 7-10 % materiala
- kemični postopek: pri temperaturi 100 °C in visokem pH



Slika 11: Krivulja precejanja skozi filter aktivnega oglja [8]



Slika 12: Adsorpcijska kolona [8]

5.2.4 Ostali adsorpcijski materiali

Poleg najbolj razširjenega aktivnega oglja se pri procesu adsorpcije uporablja veliko drugih materialov, ki pa ne dosegajo iste stopnje očiščenja kot oglje. Med materiali, ki so razširjeni, se uporabljajo:

- Šota
- Lignit
- Molekularna sita
- Kremenčevo steklo
- Aktivni aluminijev oksid
- Lesna moka
- Strženi sladkornega trsa

- Hitin

Šoto najdemo v velikih količinah na področjih močvirij in barij. Nastane z razpadanjem različnih rastlin v vodnem okolju. Njena uporaba se je povečala v zadnjih letih. Njena sposobnost adsorpcije se lahko primerja z drugimi adsorbenti, pod pogojem, da se vzdržuje počasen pretok in da je količina onesnažene vode majhna. S šoto se iz vode odstranjuje kalcij, magnezij, živo srebro, kadmij, cink, svinec, baker, nikelj, železo, krom in srebro. Rjavi premog ali lignit nastane pri geokemijski fazi s pretvorbo šote, ki se nahaja pod površjem. Vsebuje 65-70 % ogljika, 5 % vodika in 25-30 % kisika. Ima dobre adsorpcijske lastnosti in se uporablja pri odstranjevanju osnovnih barvil, bakra, kadmija in cinka [11].

5.3 Ionska izmenjava

Ionski izmenjevalci so netopne zrnate snovi, ki imajo na svoji molekularni strukturi kisle in bazične radikale in jih lahko izmenjujejo, ne da bi pri tem spremenili svoje fizikalne lastnosti. Ta postopek omogoča obdelavo ionske sestave tekočine, brez spremembe celotnega števila ionov tekočine pred izmenjavo. Na začetku so se za izmenjevalce uporabljali naravni zeoliti, nato so sledili sintetični anorganski kompoziti (aluminosilikati) in organski kompoziti. Danes se za ionsko izmenjavo uporabljajo izključno smole. Najdemo jih v obliki granul ali plasti [5]. Čeprav je za mehčanje vode največkrat uporabljen proces ionske izmenjave, lahko s tem procesom odstranjujemo kromove, barijeve, stroncijeve in radijeve katione in anione, kot so nitratni, fluoridni in cianidni. Na primer kvarterni amonijeva smola ($\text{NO}_3^- > \text{CrO}_4^{2-} > \text{Br}^- > \text{Cl}^-$) in smole s sulfonsko kislino ($\text{Fe}^{3+} > \text{Al}^{3+} > \text{Ca}^{2+}$) [7].

5.3.1 Lastnosti ionskih izmenjevalcev:

Materiali v ionskih izmenjevalcih, ki se uporabljajo v industriji, morajo izpolnjevati določene zahteve:

- Morajo biti netopni pri normalnih pogojih uporabe: v praksi to pomeni, da ni zaznati raztapljanja ionskih izmenjevalcev pri standardnih metodah in normalnih pogojih. To ne velja pri smolah, ko se enkrat doseže določena temperatura.
- Materiali morajo biti v obliki granul največje možne homogenosti in enakih velikosti: za večino postopkov se uporabljajo granule velikosti 0,3 do 1,2 mm. Obstajajo tudi prašne smole od 5 μm do 30 μm za določene uporabe.
- Med ionsko izmenjavo ne sme priti do poslabšanja fizične strukture materiala.

Ne smemo pozabiti na določene omejitve pri uporabi ionske izmenjave:

- Deluje lahko v območju tekoče faze v omejeni koncentraciji
- Ionski izmenjevalci so namenjeni izmenjavi ionov in ne filtraciji suspendiranih snovi, koloidov ali oljnih emulzij. Te emisije povzročajo krajšo življenjsko dobo izmenjevalcev
- Odstranjevanje organskih snovi je kompleksno, zato je potrebna natančna analiza
- Prisotnost velikih količin raztopljenih plinov v vodi lahko povzroči motnje v aktivnosti izmenjevalcev
- Močna oksidacijska reagenti Cl_2 in O_3 imata vpliv na delovanje smol

Pomembno je omeniti, da se ionska izmenjava ne uporablja, če voda ni bila tretirana s predčiščenjem. Konvencionalni sistemi so narejeni s fiksnim slojem ionskih izmenjevalcev. Odpadna voda, ki jo želimo očistiti, potuje skozi sloj izmenjevalcev od zgoraj navzdol.

5.3.2 Tipi ionskih izmenjevalcev:

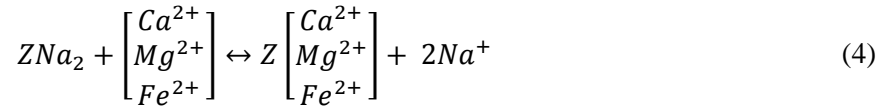
1. Močno kisli kationski
2. Šibko kisli kationski
3. Močno bazični anionski
4. Šibko bazični anionski
5. Selektivni kelatni za odstranjevanje težkih kovin

Preglednica 4: Klasifikacija smol za ionsko izmenjavo [6]

Vrsta smole	Lastnosti
Močno kisle kationske smole	Obnašajo se podobno kot močne kisline in so visoko ionizirane oblike, kot kisline ($\text{R-SO}_3\text{H}$) in soli (R-SO_3), v celotnem pH območju.
Šibko kisle kationske smole	Imajo šibke kisle funkcionalne skupine ($-\text{COOH}$) z značilno karboksilno skupino. Te smole se obnašajo kot šibke kisline, ki so slabo disociirane.
Močno bazične anionske smole	So visoko ionizirane močno alkalne skupine, kot (OH^-) in se lahko uporabljajo skozi celotno pH območje. Te rezine se uporabljajo v hidroksilni obliki (OH^-) za deionizacijo vode.
Šibko bazične anionske smole	Imajo šibko bazično funkcionalno skupino, katere stopnja ionizacije je odvisna od pH.
Selektivne kelatne smole za odstranjevanje težkih kovin	Obnašajo se kot šibke kisline, vendar so selektivne za katione težkih kovin. Funkcionalna skupina teh smol je EDTA. Ima strukturo v natrijevi obliki (R-EDTA-Na).

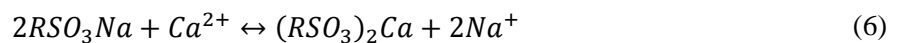
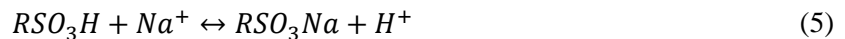
5.3.3 Reakcije ionske izmenjave:

Naravni zeoliti:

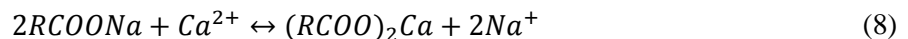
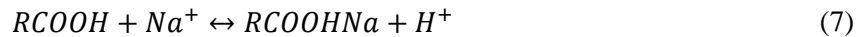


Za sintetične smole:

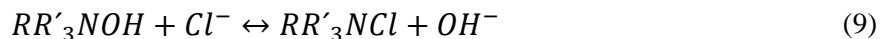
- Močno kisli kationski izmenjevalci:



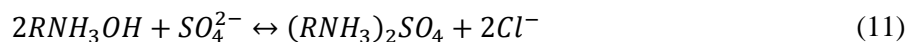
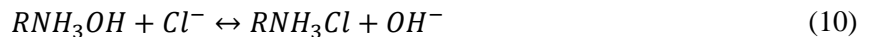
- Šibko kisli kationski izmenjevalci:



- Močno bazični anionski izmenjevalci:



- Šibko bazični anionski izmenjevalci:



5.4 Membranska filtracija

So tehnološko najhitreje razvijajoča se vrsta filtracij. Predstavljajo mnogo bolj kompleksno in tehnološko zahtevno vrsto filtracije, čeprav zanjo veljajo vse lastnosti in zakonitosti filtracijskih sistemov. Uporabljajo se pri pripravi pitne vode, regeneraciji vode v bazenih, razsoljevanju in obdelavi odpadne vode. Intenzivni razvoj materialov za izdelavo membran je okrepil pomen membranskih separacij pri obdelavi sekundarnih in terciarnih odpadnih vod [12]. Za čiščenje odpadne vode se uporabljajo membrane, ki vsebujejo tanko kožico, debeline med 0,15 in 0,25 μm , in jih podpirajo porozne strukture debeline 100 μm . Narejene so lahko iz anorganskih in organskih materialov v obliki ravnih listov, finih votlih vlaken ali cevastih oblik. Za čiščenje odpadne vode se večinoma uporabljajo organske membrane. Osnovne vrste membran uporabljajo polipropilen, acetatno celulozo, aromatske poliamide in tanko filterske kompozite [6].

Membranske procese lahko razdelimo glede na vrsto gonilne sile na:

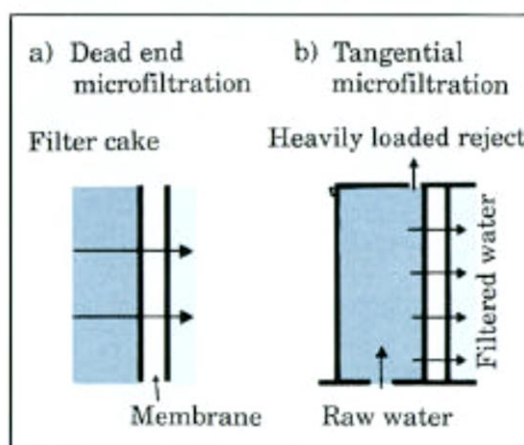
- Tlačno vodene procese: mikrofiltracija, ultrafiltracija, nanofiltracija, reverzna osmoza;
- Difuzne procese: izhlapevanje, perstrakcija, dializa, membranska ekstrakcija, membranska adsorpcija;
- Toplotne procese: membranska destilacija, vakuumaska membranska destilacija;
- Električne procese: elektrodializa;

Po kemični sestavi lahko membrane razdelimo na:

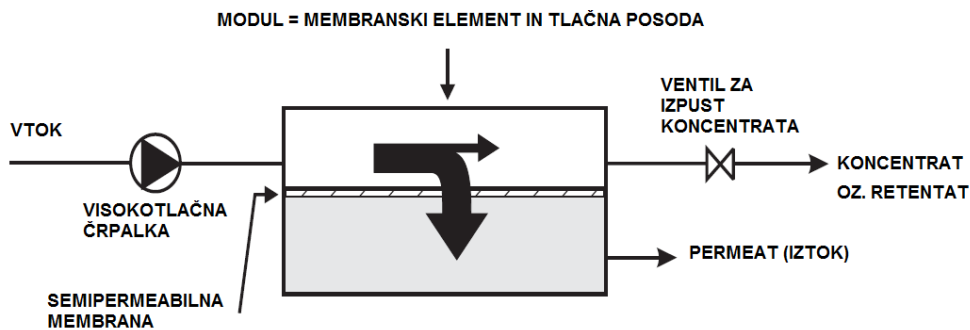
- Polimerne
- Kompozitne (polimer in ojačitev)
- Kovinske
- Keramične
- Steklene

5.4.1 Tlačno vodene membranske tehnologije

Sila, ki potiska raztopino skozi membrano, je tlak. Na osnovi lastnosti membrane nato poteka ločevanje delcev različnih velikosti. V zadnjih desetletjih se je zaradi zmanjševanja mašenja membrane močno razvil princip tangencialno pretočne membranske filtracije. Zagotavlja inovativen in stroškovno učinkovit proces ločevanja, ki se lahko primerja s konvencionalnimi postopki ločevanja (destilacija, ekstrakcija, kristalizacija).



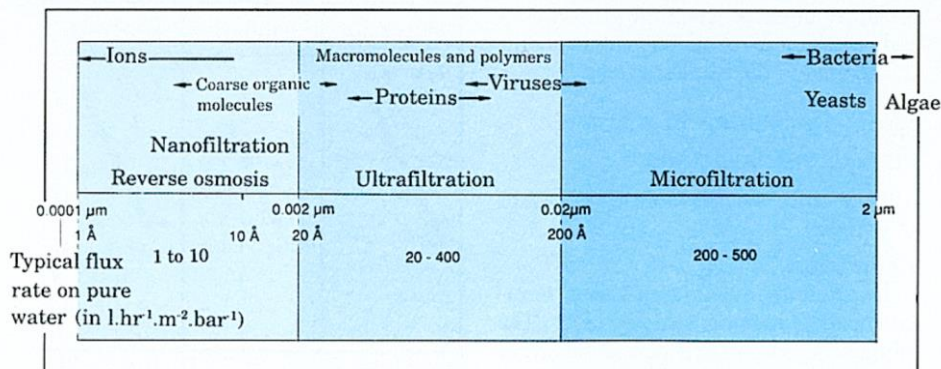
Slika 13: Razlika med vrsto membranske filtracije [5]



Slika 14: Shematski prikaz ločevanja s tangencialno pretočno membransko filtracijo [12]

Preglednica 5: Načini tlačno vodenih filtracij in njihove lastnosti [12]

Membranski procesi/ lastnosti	Mikrofiltracija (MF)	Ultrafiltracija (UF)	Nanofiltracija (NF)	Reverzna osmoza (RO)
Permeabilnost ($1/h \cdot m^2 \cdot bar$)	Večje od 1,000	10 – 1,000	1,5 - 30	0,05 – 1,5
Tlak (bar)	0,1 - 2	0,1 - 5	3 - 20	5 – 120
Velikost por (nm)	100 – 10,000	2 - 100	0,5 - 2	< 0,5
Učinek zadrževanja				
Monovalentni ioni	-	-	-	+
Multivalentni ioni	-	-/+	+	+
Majhne organske spojine	-	-	-/+	+
Makromolekule	-	+	+	+
Delci	+	+	+	+
Separacijski mehanizem	Sejalni	Sejalni	Sejalni; elektrostatični odboj	Difuzija
Aplikacije	Bistrenje tokov; predobdelava, odstranjevanje bakterij	Odstranjevanje makromolekul, bakterij in virusov	Odstranjevanje ionov, majhnih org. spojin	Ultračista voda: razsoljevanje



Slika 15: Vrste filtracijskih membran [5]

Prednosti membranskih separacij pred konvencionalnimi tehnologijami so:

- široko uporabne zaradi različnih oblik in tipov membran,
- okolju prijazne metode in ne potrebujejo dodatka ekološko problematičnih kemikalij,
- ob uporabi primerne tipa membrane je lahko poraba energije zelo majhna,
- omogoča popolno oviro za prehod delcev, patogenih organizmov, mikroorganizmov,
- potekajo kontinuirano, avtomatizirano,
- postopke lahko kombiniramo z drugimi postopki,
- v eni stopnji procesa lahko odstranimo večino onesnaževal, kot so raztopljene snovi, kemijska poraba po kisiku, biološka potreba po kisiku, skupni organski ogljik, obarvanost, suspendirane snovi, vsebnost dušika, fosforja in težkih kovin.

Poznamo tudi pomanjkljivosti:

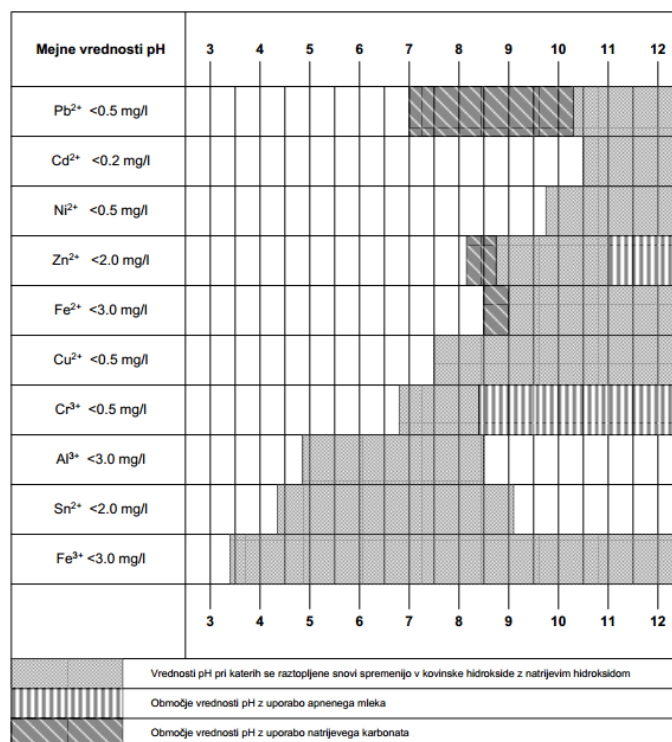
- zamašitev membran,
- nizek pretok zaradi slabo vodenega procesa ali izbire membran,
- nizka življenjska doba,
- odlaganje nastalih sekundarnih snovi,

5.5 Kemično obarjanje

Največkrat se uporablja pri čiščenju vode za mehčanje vode z odstranitvijo kalcijevega karbonata in kovinskih hidroksidov. Obarjanje pretvarja topne soli v netopne, katere lahko nato odstranimo s flokulacijo, sedimentacijo, flotacijo ali filtracijo. Obarjanje se uporablja na več različnih stopnjah čiščenja odpadnih tehnoloških vod. Lahko se nahajajo direktno na izvoru težkih kovin, kjer je odstranjevanje najučinkovitejše in se preprečuje redčenje zaradi drugih pritokov, kot glavna tehnika čiščenja pri odstranjevanju fosfatov, sulfatov in fluoridov, ali za odstranjevanje fosfatov po biološkem čiščenju. Optimalno pH območje pri odstranjevanju težkih kovin, fosfatov in fluoridov je med pH 9-12.

Tipične spojine pri obarjanju in njihov potencial čiščenja:

- Apno: težke kovine
- Dolomit: težke kovine
- Natrijev hidroksid (kavstična soda): težke kovine
- Soda: težke kovine
- Kalcijeve soli (apno ni všteto): žveplo in fosfor
- Natrijev sulfid: živo srebro
- Poliorganski sulfidi: živo srebro



Slika 16: Obarjanje kovinskih ionov pri različnih pH vrednostih [15]

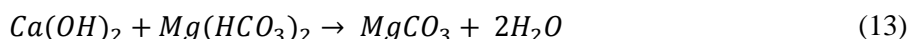
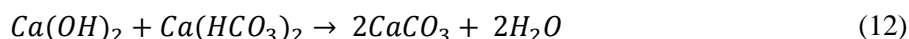
5.5.1 Odstranjevanje kalcija in magnezija

Apno in soda se normalno uporabljata za odstranjevanje trdote, čeprav je natančni postopek odvisen od same trdote. Apno je najbolj razširjeno za uporabo, vendar proizvaja velike količine odpadnega blata, ki ga moramo nato deponirati.

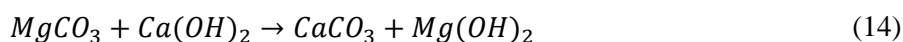
Preglednica 6: Proces kemičnega obarjanja pri odstranjevanju kalcija in magnezija [7]

Proces	Kriterij glede tipa trdote		
	Ca ²⁺	Mg ²⁺	Nekarbonati
Enostopenjski proces- apno	Visok	Nizek	/
Presežek apna	Visok	Visok	/
Enostopenjski proces apno-soda	Visok	Nizek	Nekaj
Presežek apno-soda	visok	visok	nekaj

Osnovna reakcija:



Koncentracija nasičenosti pri CaCO₃ je zelo nizka (8,4 mg/l⁻¹ pri 20°C), medtem ko je koncentracija nasičenosti MgCO₃ relativno visoka (110 mg/l⁻¹ pri 20 °C), kar povzroča majhno obarjanje in odstranjevanje. To premagamo s presežkom apna, z zvišanjem pH > 11, in povzročimo pretvorbo MgCO₃ v Mg(OH)₂, ki ima podobne lastnosti obarjanja kot CaCO₃.



5.5.2 Odstranjevanje fosforja

Fosfor je v odpadnih vodah v oblikah ortofosfatov (PO₄³⁻, HPO₄²⁻, H₂PO₄⁻, H₃PO₄), polifosfatov in organskega fosfata. V primeru komunalne odpadne vode, kjer je v povprečju od 5 do 20 mgP/l celotnega fosforja (od tega 1-5 mg/l organskega, ostalo anorganski), se s sekundarnim čiščenjem odstrani samo 1-2 mg/l. Tako velik del fosforja konča v vodotokih, kjer dviguje evtrofikacijo površinskih voda [7]. Današnje regulative predpisujejo zgornjo mejo izpusta fosforja pod 2 mg/l. Kemično obarjanje fosfatov se vrši z dodajanjem apna, aluminijevih soli oziroma železovih soli.

5.6 Oksidacijske metode

5.6.1 Kemična oksidacija

Pri tem postopku oksidiramo organske in anorganske nečistoče v odpadni vodi s pomočjo kemičnih oksidantov. Nekatere snovi najdemo v oksidativnih in redukcijskih oblikah in lahko prehajajo iz enega stanja v drugo s sprejemanjem elektronov (redukcija) ali oddajanjem elektronov (oksidacija).

Hidroksilni radikal (OH) je izredno močen oksidant, ki se v večji ali manjši meri tvori v vseh sistemih, kjer je oksidacija nečistoč rezultat redukcije kisikovih atomov. Kemična oksidacija se na področju industrijskih odpadnih vod uporablja za predpripravo odpadne vode, biološko čiščenje, poliranje biološko prečiščene vode pred izpustom (terciarno čiščenje), ali kot samostojno enostopenjsko čiščenje. Kemična oksidacija se le v izjemnih primerih uporablja za čiščenje odpadnih vod, katerih KPK je nad 5 g/l.

Sistem sprejemanja in oddajanja elektronov:



Na primeru železa:

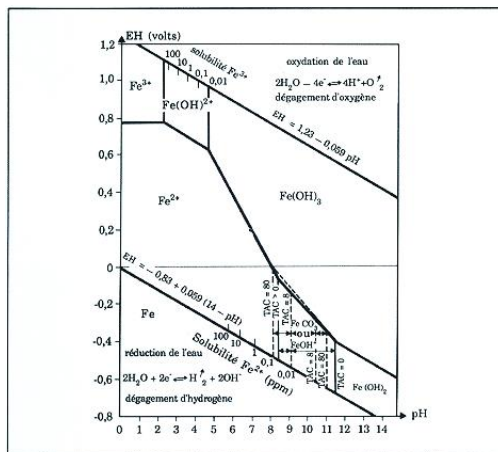


	E ₀ volt
$OH^{\ominus} + H^{\oplus} + e^{-} \rightarrow H_2O$	2.76
$O_3 + 2H^{\oplus} + 2e^{-} \rightarrow O_2 + H_2O$	2.07
$H_2O_2 + 2H^{\oplus} + 2e^{-} \rightarrow 2H_2O$	1.76
$Cl_2 + 2e^{-} \rightarrow 2Cl^{\ominus}$	1.36
$HOBr + H^{\oplus} + 2e^{-} \rightarrow Br^{\ominus} + H_2O$	1.33
$O_3 + H_2O + 2e^{-} \rightarrow O_2 + 2OH^{\ominus}$	1.24
$ClO_2 + e^{-} \rightarrow ClO_2^{\ominus}$	1.15
$Br_2 + 2e^{-} \rightarrow 2Br^{\ominus}$	1.07
$HIO + H^{\oplus} + 2e^{-} \rightarrow I^{\ominus} + H_2O$	0.99
$ClO_2 \text{ aq} + e^{-} \rightarrow ClO_2^{\ominus}$	0.95
$ClO^{\ominus} + H_2O + 2e^{-} \rightarrow Cl^{\ominus} + 2OH^{\ominus}$	0.90
$HO_2^{\ominus} + H_2O + 2e^{-} \rightarrow 3OH^{\ominus}$	0.87
$BrO^{\ominus} + H_2O + 2e^{-} \rightarrow Br^{\ominus} + 2OH^{\ominus}$	0.70
$I_2 + 2e^{-} \rightarrow 2I^{\ominus}$	0.54
$I_3 + 2e^{-} \rightarrow 3I^{\ominus}$	0.53
$IO_3^{\ominus} + H_2O + 2e^{-} \rightarrow I^{\ominus} + 2OH^{\ominus}$	0.49

Slika 17: Primerjava oksidacijskih potencialov različnih oksidantov (EOP) [5]

Cilji oksidacijsko-redukcijskih reakcij pri uporabi v namene čiščenja odpadnih vod so:

- dezinfekcija vode
- pretvorba netopnih elementov v topne, ki jih lahko nato oborimo iz raztopin (Fe, Mn, S, ...); pri tem moramo paziti na pH, saj imajo elementi npr. Fe različne potenciale, kot prikazuje naslednja slika:



Slika 18: Vpliv pH na potencial Fe [5]

- pretvorba topnih elementov v njihova plinska stanja (npr. denitrifikacija),
- razčlenitev snovi v več manjših snovi, katerih prisotnost je spremenljiva (fenoli,...)
- razčlenitev nebiorazgradljivih snovi v več enostavnejših, ki jih lahko nato odstranimo v naslednjih fazah čiščenja

5.7 Napredni oksidacijski postopki

Označuje oksidativne tehnike, pri katerih nastajajo zelo reaktivni prosti radikali. Termin imenujemo tudi Advanced Oxidation Processes (AOP). Predstavljajo procese, ki so zelo učinkoviti pri nizkih temperaturah in tlakih. Vsebujejo hidroksilne radikale, ki imajo višji oksidacijski potencial v primerjavi z oksidanti, kot so ozon, kisik, vodikov peroksid, in izredno kratko življenjsko dobo ene mikrosekunde.

Za vse napredne oksidativne postopke je značilno:

- vsebujejo zelo reaktivne hidroksilne radikale –OH,
- potekajo pri nizkih tlakih in temperaturah,
- učinkoviti pri čiščenju manj onesnaženih odpadnih vod,
- s kombinacijo dveh oksidantov se podvoji oksidacijski potencial in postopek čiščenja je tako bolj učinkovit.

Reakcijski mehanizem nastanka hidroksilnih radikalov –OH:

Izmed vseh so najmočnejši. Vežejo vodikov atom iz organskih molekul, ali pa se vežejo na dvojno vez v organsko snov in oksidirajo številne organske spojine. Radikali se tako vežejo predvsem na mesto najvišje elektronske gostote znotraj benzenovega obroča. Hitrost reakcije je v takšnem primeru 10^6 do 10^9 krat večja kot pri uporabi drugih močnih oksidantov [9].

Iniciatorji hidroksilnih radikalov –OH :

Ozon, vodikov peroksid, fotoliza z UV svetlobo so najbolj znani iniciatorji hidroksilnih radikalov. Njihov učinek lahko podvojimo s pravilno kombinacijo, kot npr. O_3/H_2O_2 , O_3/UV in H_2O_2/UV . Hidroksilne radikale sprožimo tudi z uporabo ultrazvoka, fentonovega reagenta (Fe^{2+}) in ustreznega pH območja (7,5-9). V površinskih vodah lahko nastajajo tudi pri fotolizi nitratov, nitritov in iz aktiviranih huminskih kislin [9].

Ozon / vodikov peroksid

Študije so pokazale, da dodatek vodikovega peroksida poveča učinkovitost oksidacije mnogih organskih snovi. Za spojine, ki ne absorbirajo UV svetlobe, je AOP proces ozon/vodikov peroksid lahko bolj učinkovit. Z dodajanjem H_2O_2 se zelo poveča oksidacija oksalne kisline, ki pogosto nastane kot končni produkt ozoniranja. Optimalna količina vodikovega peroksida/ozon je med 0,5 in 1 M [9].

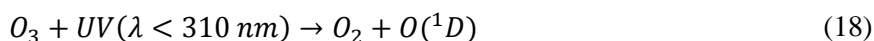
Celotna reakcija za proizvodnjo hidroksilnih radikalov z uporabo vodikovega peroksida je:



Ozon/UV fotoliza

Od leta 1975 je znano, da kombinacija ozona in UV fotolize podvoji učinek ozoniranja nekaterih kompleksnih spojin kot so cianidi, klorirana topila, pesticidi in tako zmanjša vrednosti KPK in BPK₅. Študije so pokazale, da s takšnim postopkom uspešno in hitreje odstranjujemo alifatske organske halogene komponente kot pri samem ozoniranju [9].

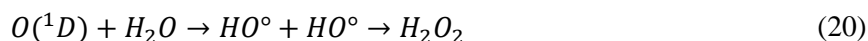
Celotna reakcija za proizvodnjo hidroksilnih radikalov z uporabo ozona in UV svetlobe je:



V mokrem zraku:



V vodi:

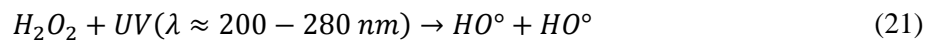


Vodikov peroksid / UV fotoliza

Uporaba vodikovega peroksida za oksidacijo organskih in anorganskih nečistoč je omejena, če nam v vodi nastajajo nevarne vmesne spojine. Poleg najmanj oporečnega oksidanta nam vodikov peroksid izboljša preskrbljenost s kisikom, potrebnim za aerobno biološko čiščenje na naslednji stopnji. Za potrebno oksidacijo je potreben katalizator, ki je v tem primeru ultravijolična svetloba. Takšen sistem

je učinkovit za odstranjevanje pesticidov, npr. atrazina in desetilatrazina. Takšen sistem so preučevali za razgradnjo odpadnih vod po sintezi nekaterih snovi v Krki. Takšen sistem je bil učinkovit pri terciarnem čiščenju, primeren je pa tudi za kemijsko predčiščenje ob uporabi železovih ionov v kislem območju [9].

Reakcija vodikovega peroksida in UV svetlobe:



TiO₂/UV fotoliza

Kadar imamo TiO₂ v obliki nanodelcev, se ob prisotnosti UV svetlobe vrši oksidacija. V takšni obliki lahko odstranjuje širok spekter emisij v tehnoloških odpadnih vodah. Glavna težava pri tem postopku je odstranjevanje TiO₂ iz že očiščene odpadne vode. Eno od rešitev je izvedla Cinkarna Celje, kjer so TiO₂ vezali na magnetni delec in ga nato odstranili s pomočjo magnetne sile. Koncentracija uporabljenega reagenta je okoli 20 do 250 mg/l. Toda potrebno je vedeti, da je razvoj čistilnega sistema potrebno dimenzionirati po meri, za vsako industrijsko panogo posebej.

5.7.1 Ozoniranje kot AOP postopek čiščenja odpadnih voda

Lastnosti ozona

Ozon je v vodi slabo topen. Učinek raztapljanja je odvisen od kontaktne površine in koncentracije ozona. Je nestabilna triatomska oblika kisika, katerega razpolovna doba je odvisna od vsebnosti vlage ter temperature in znaša med 20 minut in 24 ur. Za fluorjem je drugi najmočnejši oksidant. Zaradi svoje visoke reaktivnosti je zanimiv za čiščenje odpadnih voda, katerih vsebnost KPK ne presega 2 g/l. Širše znanje o ozonu je pripeljalo do tega, da se danes široko uporablja zaradi naslednjih lastnosti:

- je antibakterijsko dezinfekcijsko sredstvo,
- uničuje viruse,
- oksidira železove in manganove soli,
- je sredstvo za razbarvanje,
- vpliva na okus, vonj in barvo vode,
- odstranjuje alge,
- oksidira različne organske spojine,
- na raztopljene organske spojine učinkuje kot mikroflokulant,
- zmanjšuje motnost v vodi,
- uporaben za predčiščenje v bioloških procesih,
- učinkovit pri odstranjevanju fenolov, detergentov in pesticidov.

Uporaba ozona v industriji je bila omejena zaradi visokih proizvodnih stroškov in s tem nizke uporabne zmogljivosti ozona. Največji uporabnik ozona na svetu je trenutno papirna in celulozna industrija, kjer kot belilo izpodriva spojine na osnovi klora. Prav tako ga v tej industrijski panogi uporabljajo za čiščenje industrijskih odpadnih vod.

Preglednica 7: Uporaba ozona pri čiščenju tehnoloških odpadnih voda [5]

Uporaba		Cilji	Količina uporabljenega ozona
Čiščenje vod iz ribogojnic		Dezinfekcija, odstranjevanje organskega dušika, biorazgradljivost	
Emisije iz površinske obdelave		cianidi	2,8 mg/g cianidov
Čiščenje elektronskih komponent z izpiranjem		Organske spojine, dezinfekcija	2 mg/L
Emisije iz tekstilne industrije		Odstranjevanje barvil, površinsko aktivnih snovi	50 – 100 mg/L
Emisije iz papirne industrije	Pridelava papirja	Odstranjevanje barvil, AOX, detoksikacija	100 – 200 mg/L
	Recikliranje papirja	KPK, biorazgradljivost	300 mg/L
Emisije iz gumarske industrije		Benzotiazol, detoksikacija	
Kemijske odplake pred njihovim izpustom ali recikliranjem		Nadzor vonja, pesticidi, odstranjevanje barvil, biorazgradljivost, KPK	Od 500 mg/L do nekaj g/L

6 PREDPISANI PARAMETRI PRI PRIKLJUČEVANJU TEHNOLOŠKE ODPADNE VODE NA KOMUNALNI SISTEM

Mejne vrednosti parametrov industrijske odpadne vode najdemo v Uredbi o emisiji snovi in toplote pri odvajanju odpadnih vod v vode in javno kanalizacijo. V prilogi A uredbe se nahaja seznam onesnaževal.

Seznam onesnaževal:

1. Organohalogeneske spojine in snovi, ki lahko tvorijo take spojine v vodnem okolju,
2. Organofosfatne spojine,
3. Oranokositrne spojine,
4. Snovi in pripravki ali njihovi razgradni produkti, za katere je dokazano, da imajo karcinogene ali mutagene lastnosti ali lastnosti, ki v vodnem okolju ali prek njega lahko vplivajo na sintezo steroidov, delovanje ščitnice, razmnoževanje ali druge funkcije, povezane z notranjim izločanjem,
5. Obstojni ogljikovodiki in obstojne organske snovi, ki se kopičijo v organizmih,
6. Cianidi,
7. Kovine in njihove spojine,
8. Biocidi in fitofarmacevtski proizvodi,
9. Neraztopljene snovi,
10. Snovi, ki prispevajo k eutrofikaciji (zlasti nitrati in fosfati),
11. Snovi, ki neugodno vplivajo na kisikovo bilanco (KPK, BPK₅),
12. Snovi iz predpisa, ki ureja stanje površinskih voda.

V industrijah se pri proizvodnji najrazličnejših produktov izločajo velike količine nezaželenih snovi. Da bi vse odstranili ni za pričakovati, zato so pristojne inštitucije izdelale mejne vrednosti, do katerih je še sprejemljiva količina teh snovi. Te vrednosti so podane v preglednicah v prilogi B. Parametri so razporejeni v več skupin. Splošni parametri zajemajo temperaturo, pH-vrednost, neraztopljene snovi, usedljive snovi in obarvanost. Pri ekotoksikoloških parametrih se meri strupenost na vodne bolhe in biološka razgradljivost. Merijo se tudi anorganski in organski parametri. Ti parametri so izraženi v maksimalnem vnosu z enoto mg/L. Anorganske parametre sestavljajo predvsem kovine in njihove skupine. Organski parametri so halogene spojine, razni pesticidi, organske kositrove spojine in druge organske spojine, med katerimi so glavni celotni organski ogljik (TOC), kemijska poraba po kisiku (KPK), biokemijska potreba po kisiku (BPK₅), težkohlapne lipofilne snovi ter celotni ogljikovodiki.

Mejne vrednosti onesnaženosti glavnih parametrov pri priključitvi neposredno ali posredno v vode in v javno kanalizacijo:

Preglednica 8: Mejne vrednosti glavnih parametrov pri priključitvi v javno kanalizacijo

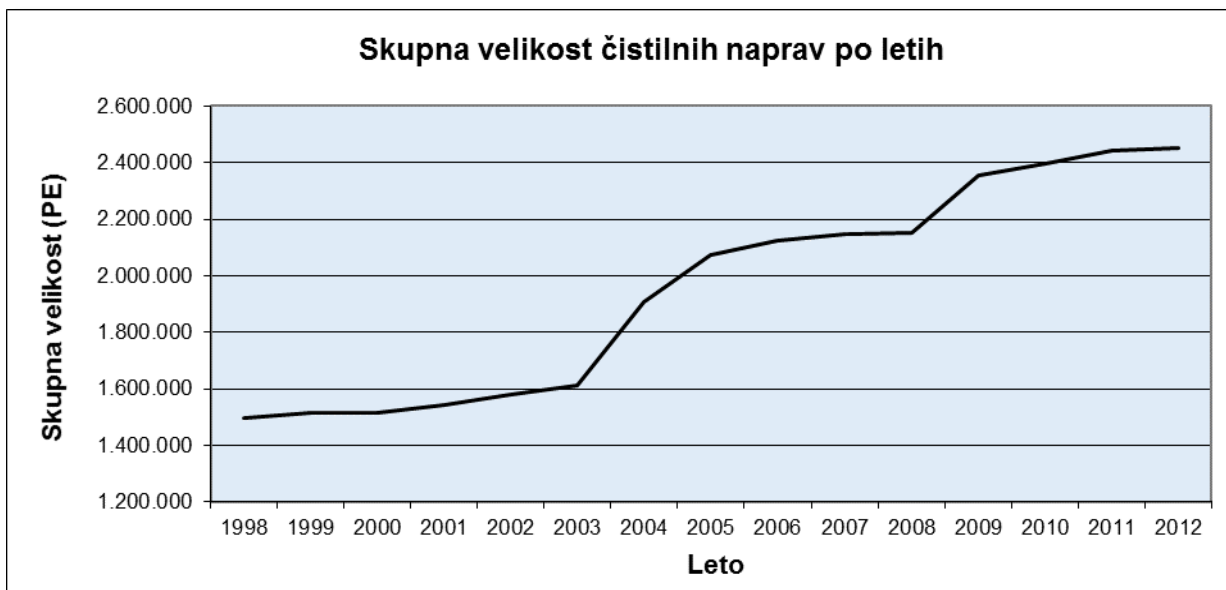
Ime parametra onesnaženosti	Mejne vrednosti pri odvajanju		Enota
	Neposredno ali posredno v vode	V javno kanalizacijo	
Temperature	največ 30	največ 40	°C
pH-vrednost	6,5 – 9,0	6,5 – 9,5	
Celotni organski ogljik – TOC	30	-	mg/L
Kemijska potreba po kisiku – KPK	120	-	mg/L
Biokemijska potreba po kisiku – BPK ₅	25	-	mg/L
Adsorbiljni organski halogeni (AOX)	0,5	0,5	mg/L

Celoten seznam je v prilogi A na koncu.

6.1 Pregled količin očiščene odpadne vode na komunalnih ali skupnih čistilnih napravah po posameznih stopnjah čiščenja v SLO

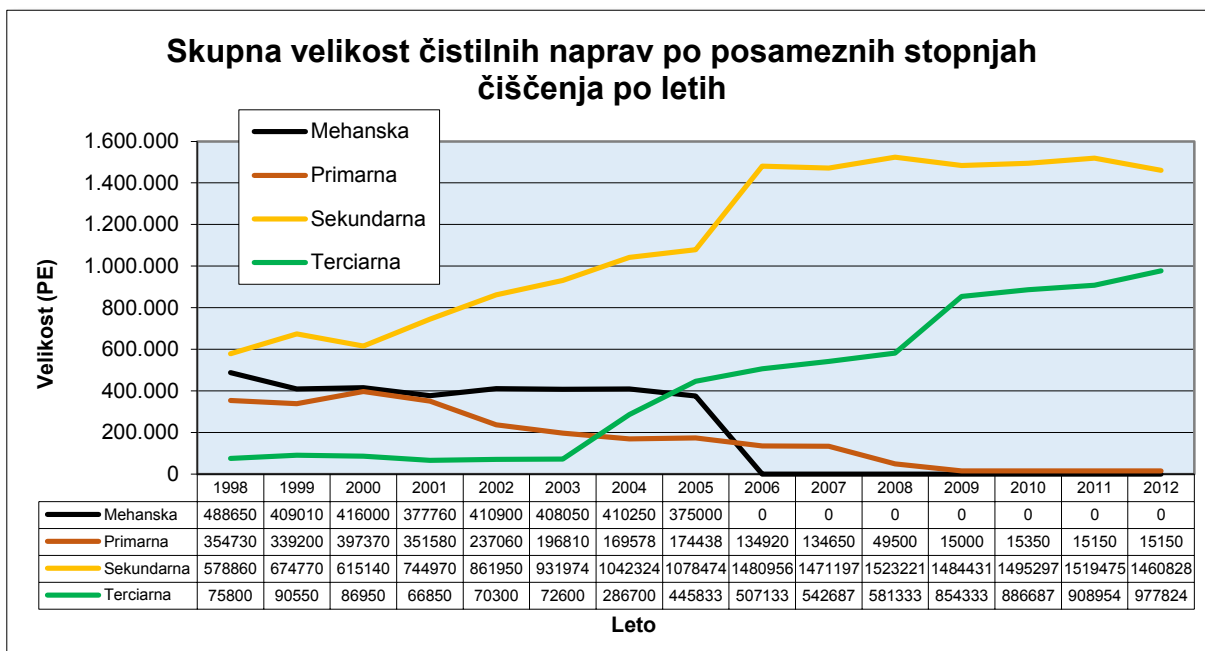
Evidenco vodi ARSO od leta 1998. V njej so zabeležene vse komunalne narave, ki so v funkciji čiščenja komunalne in tehnološke odpadne vode. Iz danih podatkov lahko ugotovimo, da se je število čistilnih naprav od leta 1998 povečalo iz 102 napravi do 314 naprav v letu 2012. Takšno povečanje pomeni povečanje populacijskega ekvivalenta (PE), kar se lepo vidi na spodnjem grafu (skupna velikost čistilnih naprav). Tako se je v šestih letih povečala skupna velikost čistilnih naprav za 61 %. Izgradnja teh čistilnih naprav je bila financirana predvsem iz Kohezijskega sklada. Ta od leta 1994 državam članicam EU pomaga zmanjševati ekonomska in socialna neskladja. Iz sklada se v finančnem obdobju 2007-2013 financira do 85 % upravičenih izdatkov večjih projektov s področja okoljske in prometne infrastrukture. V okviru tega sklada je bilo Sloveniji na voljo dobrih 4,2 milijarde evrov. Za programsko obdobje 2014-2020 se iz evropskih strukturnih skladov in Kohezijskega sklada pričakuje še 3,255 milijarde evrov (www.eu-skladi.si). Slovenija bo na podlagi EU metodologije razdeljena na vzhodno in zahodno kohezijsko regijo. Lahko upamo, da bo črpanje teh sredstev še bolj učinkovito kot pri prejšnjem razpisu. To bo spodbudilo nadaljnjo rast skupne velikosti čistilnih naprav v Sloveniji.

Grafikon 1: Skupna velikost čistilnih naprav po letih



Z vidika čiščenja je pri tretiranju odpadne vode najpomembnejše sekundarno čiščenje. V tej stopnji se iz onesnažene vode odstrani največ nezaželenih emisij. Zato ne preseneča, da se je obseg sekundarnega čiščenja v zadnjih letih močno povečal. Iz podatkov lahko opazimo, da se je količina odpadne vode povečala za trikrat. Pojavile pa so se tudi nove tehnologije, ki še izboljšujejo čiščenje. Tu gre predvsem za terciarno čiščenje z najnovejšimi postopki.

Grafikon 2: Skupna velikost čistilnih naprav po posameznih stopnjah čiščenja



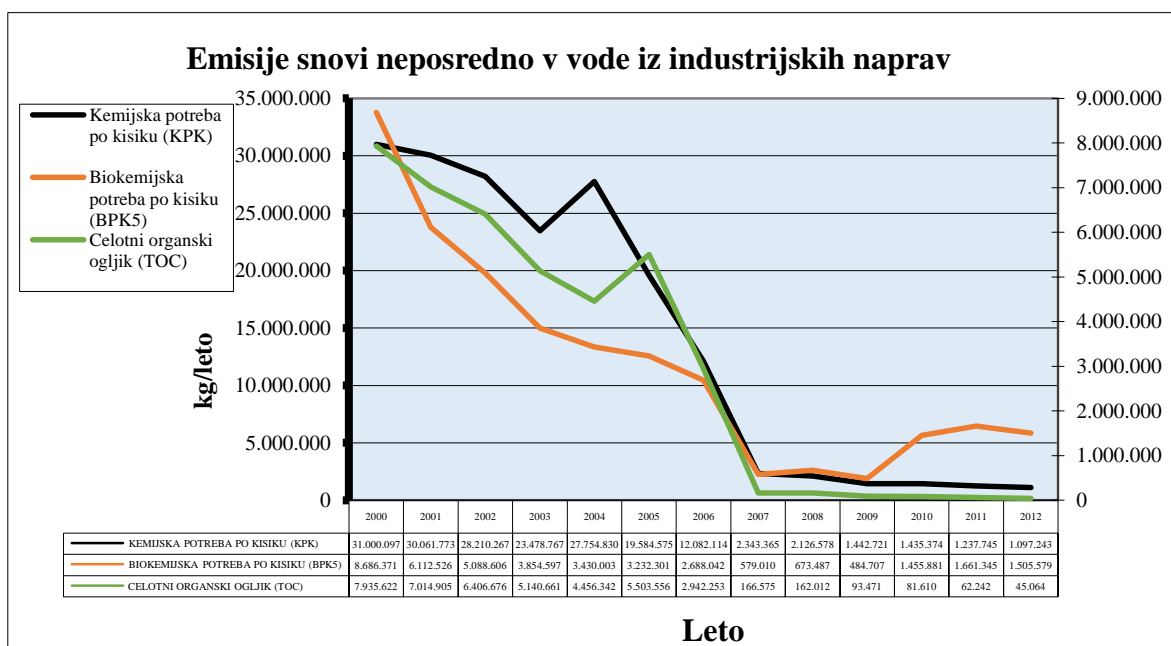
Tehnologija in stopnja očiščenja se je z leti močno spreminjala. Opazimo lahko, da mehanskega čiščenja po letu 2006 ne beležimo več. To ne pomeni, da se je prenehalo takšno čiščenje, ampak se je

zaradi nezadovoljivosti stopnje očiščenja priključilo k sekundarnim postopkom. Iz podatkov se lahko vidi v letu 2006 skok količin čiščene odpadne vode v sekundarni stopnji.

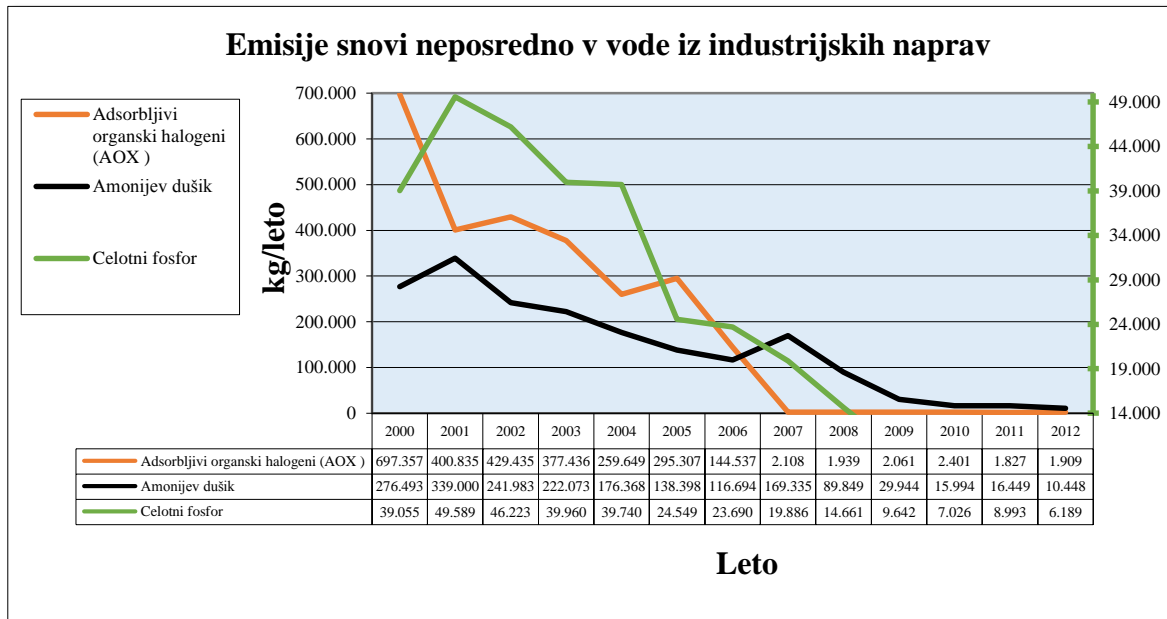
6.2 Pregled podatkov iz obratovalnih monitoringov industrijskih naprav

V Sloveniji podatke o odvajanju emisij snovi v vode spremlja ARSO. Od leta 2000 naprej je večina podatkov iz obratovalnih monitoringov industrijskih naprav shranjena v elektronski obliki na spletnih straneh. V dokumentu najdemo osnovne podatke o upravljalcu in napravi, občini, v kateri se izpust nahaja, tipu izpusta odpadne vode in letni količini izpusta posamezne snovi v vode. Iz podatkov se lepo vidi trend zmanjševanja nevarnih snovi v vodotoke, kar lahko pripisujemo čedalje strožji zakonodaji, ki jo uvaja EU svojim članicam in zavedanju odgovornih oseb za skrbno ravnanje z naravo. Na spodnjih grafih so prikazani glavni parametri pri spremljanju emisije v vodotoke od leta 2000 do leta 2012.

Grafikon 3: Emisije snovi neposredno v vode iz ind. naprav: KPK, BPK5, TOC



Grafikon 4: Emisije snovi neposredno v vode iz ind. naprav: AOX, amonijev N, celotni P



6.3 Največje onesnaževalke okolja v letu 2012

Predstavljene so tovarne, ki imajo iztok industrijskih odpadnih vod neposredno v okolje ali v kanalizacijo, ki se ne zaključí s komunalno čistilno napravo. V tabelah so razdeljeni po vrsti in količini onesnaževanja.

Preglednica 9: Največje onesnaževalke v letu 2012

	Upravljalca industrijske naprave	Letna količina KPK (kg/leto)
1	VIPAP VIDEM KRŠKO D.D.	362873,5706
2	KOLIČEVO KARTON, PROIZVODNJA KARTONA D.O.O.	159536,0852
3	GORIČANE TOVARNA PAPIRJA MEDVODE D.D.	136148,0648
4	SPLOŠNA BOLNIŠNICA DR.F DERGANCA NOVA GORICA	70324,46445
5	KRKA, TOVARNA ZDRAVIL, D.D., NOVO MESTO	68392,60606
6	CINKARNA CELJE D.D.	55071,66075
7	RADEČE PAPIR D.O.O., V STEČAJU	49062,31249
8	CINKARNA CELJE D.D.	42071,84525
9	PAPIRNICNA VEVCJE D.O.O.	31510,38559
10	INPLET PLETIVA D.O.O.	30483,22023

	Upravljalca industrijske naprave	Letna količina BPK5 (kg/leto)
1	NUKLEARNA ELEKTRARNA KRŠKO	362873,5706
2	TERMOELEKTRARNA TRBOVLJE D.O.O.	159536,0852
3	SPLOŠNA BOLNIŠNICA DR.F DERGANCA NOVA GORICA	136148,0648
4	GORIČANE TOVARNA PAPIRJA MEDVODE D.D.	70324,46445
5	RADEČE PAPIR D.O.O., V STEČAJU	68392,60606
6	KOLIČEVO KARTON, PROIZVODNJA KARTONA D.O.O.	55071,66075
7	BELINKA PERKEMIJA D.O.O.	49062,31249
8	INPLET PLETIVA D.O.O.	42071,84525
9	CINKARNA CELJE D.D.	31510,38559
10	KRKA, TOVARNA ZDRAVIL, D.D., NOVO MESTO	30483,22023

	Upravljalca industrijske naprave	Letna količina AOX (kg/leto)
1	VIPAP VIDEM KRŠKO D.D.	368,4910006
2	GORIČANE TOVARNA PAPIRJA MEDVODE D.D.	348,6395014
3	KOLIČEVO KARTON, PROIZVODNJA KARTONA D.O.O.	222,4881557
4	KRKA, TOVARNA ZDRAVIL, D.D., NOVO MESTO	195,007333
5	TERME KRKA D.O.O. NOVO MESTO	166,0445318
6	SAVA TURIZEM D.D.	87,37143885
7	PAPIRNICNA VEVCJE D.O.O.	68,0501468
8	LEK FARMACEVTSKA DRUŽBA D.D.	63,19156
9	PALOMA SLADKOGORSKA, TOVARNA PAPIRJA D.D.	53,49030414
10	LEK FARMACEVTSKA DRUŽBA D.D.	34,51126326

	Upravljalca industrijske naprave	Celotni Dušik (kg/leto)
1	VIPAP VIDEM KRŠKO D.D.	8254,116495
2	KOLIČEVO KARTON, PROIZVODNJA KARTONA D.O.O.	6120,741243
3	BELINKA PERKEMIJA D.O.O.	5569,88874
4	PAPIRNICNA VEVCJE D.O.O.	5003,049696
5	INDUSTRIJA USNJA VRHNIKA D.D.	4876,25
6	GORIČANE TOVARNA PAPIRJA MEDVODE D.D.	4526,226484
7	KRKA, TOVARNA ZDRAVIL, D.D., NOVO MESTO	3420,229244
8	TERME ČATEŽ D.D.	1706,682217
9	JP KOMUNALNO PODJETJE LOGATEC D.O.O.	1316,7
10	RADEČE PAPIR D.O.O., V STEČAJU	1169,063127

	Upravljalca industrijske naprave	Celotni Fosfor (kg/leto)
1	TERMOELEKTRARNA ŠOŠTANI D.O.O.	1619,551579
2	KOLIČEVO KARTON, PROIZVODNJA KARTONA D.O.O.	709,6043437
3	SPLOŠNA BOLNIŠNICA DR.F DERGANCA NOVA GORICA	491,1899703
4	INPLET PLETIVA D.O.O.	464,8508823
5	VIPAP VIDEM KRŠKO D.D.	395,0483267
6	PALOMA SLADKOGORSKA, TOVARNA PAPIRJA D.D.	329,5381837
7	BELINKA PERKEMIJA D.O.O.	319,0340577
8	PANVITA MIR D.D.	300,7892165
9	KRKA, TOVARNA ZDRAVIL, D.D., NOVO MESTO	292,9708782
10	SAVA TURIZEM D.D.	288,482903

	Upravljalca industrijske naprave	TOC (kg/leto)
1	SPLOŠNA BOLNIŠNICA DR.F DERGANCA NOVA GORICA	18669,62111
2	KRKA, TOVARNA ZDRAVIL, D.D., NOVO MESTO	15400,67627
3	PALOMA SLADKOGORSKA, TOVARNA PAPIRJA D.D.	10418,48384
4	INPLET PLETIVA D.O.O.	9274,171129
5	KRKA, TOVARNA ZDRAVIL, D.D., NOVO MESTO	3891,568906
6	KMETIJSKA ZADRUGA VELIKE LAŠČE, Z.O.O.	2956,932
7	METAL RAVNE D.O.O.	2390,52793
8	BETI HOLDING D.D.	2303,379816
9	KRAS D.D.	1022,33463
10	PANVITA MIR D.D.	769,8880736

7 PREGLED TEHNOLOŠKIH ODPADNIH VODA PO SEKTORJIH

Pri pregledu tehnoloških odpadnih voda sem si pomagal z javno dostopnimi podatki, ki jih morajo podjetja posredovati ARSU in jih agencija javno objavlja na spletnih straneh. Med podatki ni bilo moč zaslediti količin odpadnih voda iz industrijskih in drugih naprav. Tako sem iz razpoložljivih podatkov preračunaval prijavljene količine odpadnih tehnoloških voda. Metodologija za izračun je razložena v nadaljevanju. Vsi podatki so dobljeni iz obratovalnega monitoringa v letu 2012.

7.1 Izračun količine prijavljene tehnološke odpadne vode

Q_M ...masni tok izražen v kg/leto

Q_P ... koncentracija emisij v odpadni vodi v mg/L

$$Q = \frac{Q_M}{q_p} \quad 22$$

Zaradi pravilnega izračuna je potrebno preurediti enote pri masnem toku iz kg/leto v mg/leto ter koncentraciji emisij iz mg/L v mg/m³:

Primer: Pivovarna Union

$Q_M(\text{KPK})=1179539,3$ kg/leto

$Q_P(\text{KPK})=2745,944$ mg/L

$$Q = \frac{1179539,3 * 1000 * 1000}{2745,944 * 1000} \frac{m^3}{leto}$$
$$Q = 429556 m^3$$

7.2 Živilsko predelovalna industrija

Preglednica 10: Količine emisij v živilsko predelovalni industriji

	Perutnina Ptuj d.d.	Ljubljanske mlekarne d.d.	Mlekarna Celeia d.o.o.	Pivovarna Laško d.d.
Q iztoka (1000 m ³ /leto)	160,276	253,25	253,413	387,483
Parameter (mg/l):				
KPK	1565,905	518,499	551,134	585,514
BPK ₅	1039,03	399,494	360,345	189,487
celotni dušik	97,739	27,968	22,85	89,456
celotni fosfor	12,676	1,563	8,466	20,401
baker	0	0	0	0,015
AOX	0,082	0,136	0,075	0,048
neraztopljene snovi	388,945	82,055	169,512	254,205
težkohlapne lipofilne snovi	169,054	11,105	58,309	0

7.2.1 Pivovarna Laško

Letna proizvodnja tovarne znaša približno 1,2 milijona hektolitrov pijač. Pri tem nastane 390.000 m³ odpadne vode. Skozi proces proizvodnje se v vodo izloči veliko snovi, kot so ostanki piva, tropin, odvečni kvas, ostanki sredstev CIP sistema in drugega čiščenja, topne substance kot so soli kovin, lužnina, adhezivi, sledi olj in maščobe. Te odpadne vode zahtevajo velike kapacitete čistilnih naprav. Tipične emisije organskih materialov iz pivovarn se gibajo med 0,8 – 2,5 kg KPK/hL piva. Proizvodnja brezalkoholnega piva lahko privede do visokega odvajanja kondenziranega alkohola. V vodi najdemo nizko raven nerazgradljivih organskih snovi. Njen faktor KPK/BPK₅ 1,5-1,7 pa nakazuje, da je ta voda lahko razgradljiva [10].

7.2.2 Mlekarna Celeia in Ljubljanske mlekarne d.d. (obrat Ljubljana)

Postopki v tej industriji so sestavljeni iz naslednjih postopkov: prihod mleka, pasterizacija, fermentacija, polnilnica z maslarno, sirarna, koncentracija sirotke. V sklopu mlekarn so še sistemi čiščenja naprav CIP, energetika, hladilnice ter laboratoriji.

Mlekarna Celeia vse industrijske in komunalne vode odvaja skupaj. Preden se priključijo na javno kanalizacijo v ČN Kasaze, se čistijo v lovilcu maščob. Izločanje poteka ročno. Na iztoku je urejeno merilno mesto z vsemi potrebnimi merilniki. Industrijske odpadne vode iz priprave vode in iz kotlarne se združijo skupaj z industrijskimi odpadnimi vodami iz proizvodnje mleka.

7.3 Kemična industrija

Preglednica 11: Količine emisij v kemični industriji

	Belinka perkemija d.o.o., peroborati	Julon proizvodnja poliamidnih filamentov in granulotov d.d. 1. proces	Julon proizvodnja poliamidnih filamentov in granulotov d.d. 2. proces	TKK proizvodnja kemičnih izdelkov Srpenica ob Soči	Lek d.d. Mengeš	Henkel Slovenija d.o.o.
Q iztoka (1000 m ³ /leto)	1962,879	151,277	85,578	50,014	247,742	67,24
Parameter (mg/l):						
KPK	10,677	3078,082	127,194	42,048	2249,375	3950
BPK5	7,085	2026,328	61,062	21,619	948,696	1452,5
celotni dušik	2,838	231,714	12,936	3,728	58,038	44,25
celotni fosfor	0,163	4,587	3,145	0,431	30,962	3,375
baker	0	0,183	0,164	0	0,026	0
AOX	0,022	0,087	0,208	0,011	0,932	0,066
neraztopljene snovi	2,148	64,166	27,387	9,775	100,731	270
težkohlapne lipofilne snovi	0	0	0	3,129	11,345	342,5

Kot sem že prej omenil, nam velika raznolikost procesov pridobivanja najrazličnejših snovi prinaša veliko neželenih snovi v odpadni vodi. Tovarna Belinka Perkemija d.o.o. je ena večjih proizvajalk peroksidnih spojin v Srednji Evropi. Njihova zmogljivost pa je 20.000 ton vodikovega peroksida in 60.000 ton natrijevega peroborata. Pri tem pa kot stranski produkt nastajata še tehnična plina ogljikov dioksid in vodik. Julon v Ljubljani izdeluje poliamidne filamente. Leta 2011 so prvi na svetu razvili postopek, ki omogoča popolno recikliranje poliamida 6 iz odpadkov. S tem prihranijo pri primarnih virih (nafti) in pri potrebni energiji. Letna zmogljivost pa je 10000 ton na leto. Lek d.d. Mengeš je podružnica farmacevtske tovarne iz Ljubljane.

7.4 Tekstilna industrija

Preglednica 12: Količina emisij v tekstilni industriji

	Implet Pletiva d.o.o.	Beti holding d.d.	Tovarna nogavic Polzela
Q iztoka (1000 m ³ /leto)	111,5698	103,474	23,643
Parameter (mg/l):			
KPK	273,221	538,267	549,079
BPK5	113,415	221,33	276,041
celotni fosfor	4,166	0,311	0,637
krom (6 valentni)	0,071	0,016	0,018
svinec	0,003	0,004	0,002
baker	0,007	0,01	0,028
AOX	0,046	0,064	0,071
neraztopljene snovi	30,004	33,606	67,156
biološka razgradljivost (%)	95	85,85	93,603

Količina tehnoloških odpadnih vod pri procesu pridobivanja in priprave tekstila se močno razlikuje. Pri proizvodnji tekstila je najbolj oporečno barvanje produktov, saj so barvila organska in jih zelo težko odstranimo iz odpadnih voda.

7.5 Papirna industrija

Preglednica 13: Količina emisij v papirni industriji

	Papirnica Radeče	Papirnica Vevče d.o.o.	Količevo karton d.o.o.	Vipap Krško d.d.
Q iztoka (1000 m ³ /leto)	167,491	696,985	2355,296	3629,139
Parameter (mg/l):				
KPK	292,922	45,209	67,735	99,989
BPK5	120	2,567	6,624	4,444
celotni dušik	6,98	7,178	2,599	2,274
celotni fosfor	0,276	0,102	0,301	0,109
svinec	0,013	0	0	0
AOX	0,119	0,098	0,094	0,089
neraztopljene snovi	137,742	4,145	8,053	8,378

V Vipap Videm Krško se za izvajanje dejavnosti proizvodnje papirja in ostalih povezanih procesov porabljajo velike količine tehnološke vode. Svežo vodo načrpajo na lastnem črpališču iz reke Save, po uporabi pa prečiščeno iz industrijske čistilne naprave izpustijo nazaj v naravni krogotok. Do leta 2006

je v tovarni obratoval obrat proizvodnje celuloze, ki je zahteval ogromno količino vode. Z njegovo ukinitvijo je poraba vode močno padla, a je še vedno največja v papirni industriji. Po javnih podatkih naj bi znašala letna zmogljivost proizvodnje vlaknin v Krškem 240.000 ton, proizvodnja v Papirnici Vevče 110.000 ton letno in v Radeče papirju 49.000 ton. Z vloge za izdajo odločbe o spremembi okoljevarstvenega dovoljenja za obratovanje naprave, ki lahko povzroča onesnaženje okolja večjega obsega, lahko razberemo, da je Količevo Karton v letu 2011 povečalo proizvodnjo papirja in lepenke iz 65 ton na 674 ton na dan ter proizvodnjo lesovine iz 65 ton na dan na 200 ton na dan. S tem so povečali proizvodnjo papirja na 246010 ton na leto.

7.6 Železarska industrija

Preglednica 14: Količina emisij v železarski industriji

	Štore steel d.o.o.	Litostroj jeklo d.o.o.	Titan d.d. Kamnik
Q iztoka (1000 m3/leto)	5,125	44,895	2,421
Parameter (mg/l):			
KPK	360	12,35	128
BPK5	108	1,1	48
celotni fosfor	0	0,275	0,03
kadmij	0,002	0,002	0
krom (6 valentni)	0	0	0,006
nikelj	0,042	0,11	0,009
baker	0,095	0,53	0,01
AOX	0,065	0,033	0,06
neraztopljene snovi	52,5	2	2,6

Železarne so pri svojih postopkih predelave in dodelave železove rude močno zmanjšale količine porabljene tehnološke vode. Predvsem zaradi zaprtih sistemov hladilnih vod, kjer so se v preteklosti porabile velike količine vode.

8 IZRAČUN OKOLJSKIH DAJATEV ZARADI ODVAJANJA INDUSTRIJSKE ODPADNE VODE

Zavezanec za plačilo okoljske dajatve zaradi odvajanja industrijske odpadne vode (v nadaljnjem besedilu: zavezanec za industrijsko odpadno vodo) je pravna ali fizična oseba, ki zaradi izvajanja svoje dejavnosti onesnažuje okolje z odvajanjem industrijske odpadne vode, za katero je v skladu s predpisi, ki urejajo emisijo snovi ali toplote pri odvajanju odpadnih voda, in predpisom, ki ureja prve meritve in obratovalni monitoring odpadnih voda ter pogoje za njegovo izvajanje, določeno izvajanje obratovalnega monitoringa odpadnih voda. Pri obračunu okoljske dajatve se upošteva letni seštevek EO, dosežen v preteklem koledarskem letu z odvajanjem industrijske odpadne vode na vseh izpustih pri zavezancu za industrijsko odpadno vodo. Trenutni znesek okoljske dajatve zaradi odvajanja znaša 26,4125 €.

V skladu s prvim odstavkom 3. člena Uredbe o emisiji snovi in toplote pri odvajanju odpadnih voda v vode in javno kanalizacijo se njene določbe ne uporablja za ravnanje:

- S tekočimi odpadki iz naprav za proizvodnjo titanovega dioksida,
- S padavinsko vodo, ki nastaja pri obratovanju kamnolomov,
- Z odpadno vodo, ki nastaja pri: poglobljanju morskega ali rečnega dna, obratovanju ladij v notranjih morskih vodah, odmetavanju odpadkov z ladij v notranjih morskih vodah, opravljanju kmetijske dejavnosti in se uporablja kot organsko gnojilo na kmetijskih površinah v skladu s predpisom, ki ureja varstvo voda pred onesnaženjem z nitrati iz kmetijskih virov, odkopu naplavljenega rečnega gramoza, če nastaja pri pranju gramoza na vodnih zemljiščih ter opravljanju nalog v zvezi z varstvom pred naravnimi in drugimi nesrečami.

8.1 Metodologija izračuna enot obremenjevanja (EO):

Letni seštevek enot obremenitve, doseženih z odvajanjem tehnološke odpadne vode, se izračuna kot seštevek enot obremenitve, doseženih z odvajanjem tehnološke odpadne vode na posameznih merilnih mestih na iztokih iz naprave, na naslednji način:

$$EO_{IOV} = EO_1 + EO_2 + \dots + EO_N \quad 23$$

Enačba:

$$EO_N = \frac{KPK[mg/L] \times Q_N}{50} + \frac{Celotni P[mg/L] \times Q_N}{2} + \frac{Celotni N[mg/L] \times Q_N}{0,1} + \frac{AOX[mg/L] \times Q_N}{2} + \frac{Cu[mg/L] \times Q_N}{0,5} + \frac{Cd[mg/L] \times Q_N}{0,1} + \frac{Cr_{(VI)}[mg/L] \times Q_N}{0,1} + \frac{Ni[mg/L] \times Q_N}{0,5} + \frac{Pb[mg/L] \times Q_N}{0,5} + \frac{Hg[mg/L] \times Q_N}{0,02} + \frac{S_D \times Q_N}{3} \quad 24$$

EO_N.....enota obremenitve

Q..... pretok (1000 m³/leto)

S_D.....faktor razredčenja za strupenost (se ne upošteva, če je enak ali nižji od 2)

$$S_{OD} = N_{EO} * C \quad 25$$

S_{OD}.....strošek okoljske dajatve

C.....cena za EO [€]

Cena na enoto obremenitve znaša za leto 2014 26,4125 €, ki jo s Sklepom o določitvi cene za enoto obremenitve voda na podlagi Uredbe o okoljski dajatvi za onesnaževanje okolja zaradi odvajanja voda poda Vlada RS.

8.2 Izračuni po sektorjih:

1. Živilska industrija:

Preglednica 15: Izračun stroškov v živilski industriji

	Perutnina Ptuj d.d.	Ljubljanske mlekarne d.d.	Mlekarna Celeia d.o.o.	Pivovarna laško d.d.
Enota obremenitve	6329,94	3058,68	3749,54	8579,98
Strošek okoljske dajatve [€]	167189,52	80787,32	99034,84	226618,70
Cena čiščenja m ³ odpadne vode [€/m ³]	1,0431	0,3190	0,3908	0,5848

2. Kemična industrija:

Preglednica 16: Izračun stroškov v kemični industriji

	Belinka petrokemija d.o.o., peroborati	Julon proizvodnja poliamidnih filamentov in granulatov d.d. 1. proces	Julon proizvodnja poliamidnih filamentov in granulatov d.d. 2. proces	TKK proizvodnja kemičnih izdelkov Srpnica ob Soči	Lek d.d. Mengeš	Henkel Slovenija d.o.o.
Enota obremenitve	770,22	11027,97	415,37	56,98	14405,62	5508,84
Strošek okoljske dajatve [€]	20343,45	291276,32	10970,85	1504,94	380488,55	145502,20
Cena čiščenja m ³ odpadne vode [€/m ³]	0,01036	1,92545	0,12820	0,03009	1,53583	2,16392

3. Tekstilna industrija:

Preglednica 17: Izračun stroškov v tekstilni industriji

	Implet Pletiva d.o.o.	Beti holding d.d.	Tovarna nogavic Polzela
Enota obremenitve	848,61	1147,42	271,17
Strošek okoljske dajatve [€]	22413,90	30306,33	7162,31
Cena čiščenja m ³ odpadne vode [€/m ³]	0,20090	0,29289	0,30294

4. Papirna industrija:

Preglednica 18: Izračun stroškov v papirni industriji

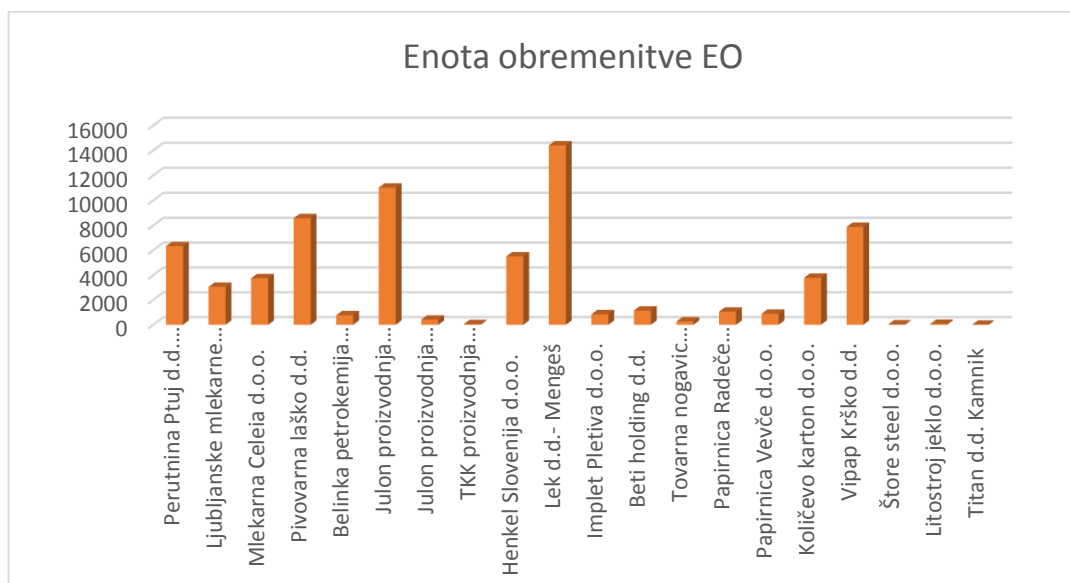
	Papirnica Radeče	Papirnica Vevče d.o.o.	Količevo karton d.o.o.	Vipap Krško d.d.
Enota obremenitve	1057,73	888,17	3782,59	7880,94
Strošek okoljske dajatve [€]	27937,27	23458,74	99907,65	208155,37
Cena čiščenja m³ odpadne vode [€/m³]	0,16680	0,03366	0,04242	0,05736

5. Železarska industrija:

Preglednica 19: Izračun stroškov v železarski industriji

	Štore steel d.o.o.	Litostroj jeklo d.o.o.	Titan d.d. Kamnik
Enota obremenitve	38,57	74,31	6,53
Strošek okoljske dajatve [€]	1018,82	1962,68	172,52
Cena čiščenja m³ odpadne vode [€/m³]	0,19879	0,04372	0,07126

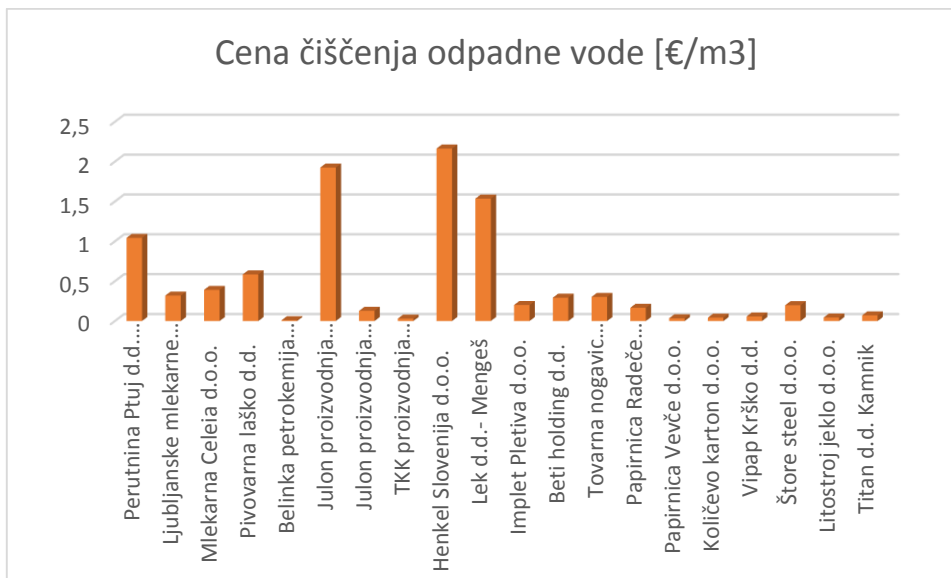
Grafikon 5: Enota obremenitve (EO)



Grafikon 6: Stroški okoljske dajatve €



Grafikon 7: Cena čiščenja 1 m³ odpadne vode



9 ZAGOTAVLJANJE MEJNIH VREDNOSTI EMISIJ ZA ODVAJANJE PO BAT- REFERENČNIH DOKUMENTIH

9.1 Mlekarska industrija

9.1.1 Zagotavljanje mejnih vrednosti po BAT referenčnih dokumentih

Preglednica 20: Mejne vrednosti emisij odpadne vode iz mlekarn

Parameter:	Mejna vrednost po BAT	Ljubljanske mlekarn	Mlekarna Celeia
Neraztopljene snovi	24 – 5700 mg/l	82,055	169,512
KPK	500 – 4500 mg/l**	518,499	551,134
BOD ₅	450 – 4790 mg/l	399,494	360,345
Beljakovine	210 – 560 mg/l	0	0
Maščobe	35 – 500 mg/l	0	0
Ogljikovi hidrati	252 – 931 mg/l	0	0
Amonijak -N	10 – 100 mg/l**	0	0
Dušik	15 – 180 mg/l	27,968	22,85
Fosfor	20 – 250** mg/l	1,563	8,466
Natrij	60 – 807 mg/l	0	0
Klor	48 – 469 (up to 2000*) mg/l	0	0
Kalcij	57 – 112 mg/l	0	0
Magnezij	22 – 49 mg/l	0	0
Kalij	11 – 160 mg/l	0	0
pH	5.3 – 9.4 (6 – 10*)	6,9	7,489
Temperature	12 – 40 °C	28,66	25,553

* CIAA komentarji (83, CIAA, 2001)

*German comments (99, Germany, 2002)

Iz dobljenih podatkov v mlekarski industriji vidimo, da so vrednosti znotraj območja, ki ga predlagajo BAT normativi. Podatki so dobljeni iz meritev neobdelane tehnološke odpadne vode. Sklepamo lahko, da je proizvodnja v koraku z najnovejšimi tehnologijami predelave mleka in mlečnih izdelkov.

9.1.2 Zagotavljanje mejnih vrednosti po ATV normativih

Preglednica 21: mejne vrednosti po ATV normativih[13]

parameter:	enote	Ljubljanske mlekarn	Mlekarna Celeia	enote	ATV	Ljubljanske mlekarn	Mlekarna Celeia
Količina odpadne vode	m ³	253.250	253.413	m ³ /1000 l mleka	0,8-2	1,23	2,73
BPK ₅	kg	101172	91316	kg/m ³	0,5-2	0,40	0,36
KPK	kg	131310	139665	kg/m ³	0,65-4,4	0,52	0,55
KPK/BPK					1,3-2,2	1,30	1,53
dušik-Kjeldahl	kg	0	5790	kg/m ³	30-50	0	22,85
N-NO ₃	kg	0	0	kg/m ³	20-13	0	0
Celotni P	kg	396	2145	kg/m ³	10-100	1,56	8,46
Težkohlapne lipofilne snovi	kg	2812	14776	kg/m ³	20-250	11,10	58,31
Usedljive snovi	ml/l	0,059	2,608	ml/l	1-2	0,06	2,61
pH		6,896	7,489		9-10,5	6,90	7,49

Ljubljanske mlekarne v obratu Ljubljana so v letu 2012 odvedle 253.250 m³ tehnološke odpadne vode in odkupile 206.146.000 l mleka. S takšnim procesom ostajajo znotraj meja ATV normativov. Tako zadostujejo tudi naslednjim parametrom: BPK₅ (20 % najvišje predvidene vrednosti), KPK (12 % najvišje predvidene vrednosti), celotni fosfor (1,6 % najvišje predvidene vrednosti), težkohlapne lipofilne snovi (0,5 % najvišje predvidene vrednosti), usedljive snovi in pH.

Mlekarna Celeia je v letu 2012 odvedla 253413 m³ tehnološke odpadne vode in odkupila 92.883.000 l mleka. Pri njih je po ATV normativih presežena količina odpadne vode glede na celotno proizvodnjo mleka za 36,5 %. Ostajajo znotraj priporočil odvajane količine BPK₅, KPK in razmerja KPK/BPK₅. Zadostujejo tudi naslednjim parametrom: dušik-Kjeldahl (45,7 % najvišje predvidene vrednosti), celotni fosfor (8,5 % najvišje predvidene vrednosti), težkohlapne lipofilne snovi (23,3 % najvišje predvidene vrednosti) in pH-ju. Zunaj predvidene vrednosti ostajajo tudi usedljive snovi, kjer je prekoračena vrednost za 30 %.

9.2 Papirna industrija

Preglednica 22: Zagotavljanje BAT v papirni industriji

	Enote	Radeče Papir	Papirnica Vevče d.o.o.	Količevo karton d.o.o.	Vipap Krško d.d.	Emisije po BAT
količina	t papirja	49000	88450	232541	388129	
Parameter:						
KPK	kg/t papirja	1,001	0,356	0,686	0,935	0.15-1,5
BPK5	kg/t papirja	0,410	0,035	0,067	0,042	0.5-2
neraztopljene snovi	kg/t papirja	0,471	0,033	0,082	0,078	0.02-0.35
AOX	kg/t papirja	0,00041	0,00077	0,00096	0,00095	< 0.005
celotni fosfor	kg/t papirja	0,00094	0,00081	0,00305	0,00101	0.003-0.012
celotni dušik	kg/t papirja	0,024	0,057	0,026	0,021	0.01-0.1
pretok	m ³ /t papirja	3,418	7,880	10,128	9,350	10--15

Na zgornji tabeli vidimo mejne vrednosti emisij, ki jih navaja referenčni dokument o najboljših razpoložljivih tehnikah čiščenja v papirni industriji. Razvidno je odstopanje le pri neraztopljenih snoveh v odpadni vodi iz papirnice Radeče Papir. Količina proizvedenega papirja je bila dobljena iz letnega poročila, razen pri Radeče Papir, kjer je bila upoštevana proizvodnja zmogljivost tovarne. S tega lahko sklepam, da je vrednost lahko še večja. V Radečah se v manjšem obsegu ukvarjajo tudi s proizvodnjo specifičnih papirjev (denar, papir z zaščito) za katere je v BREF referenčnih dokumentih dovoljena mejna vrednosti neraztopljenih snovi do 1 kg/ t papirja.

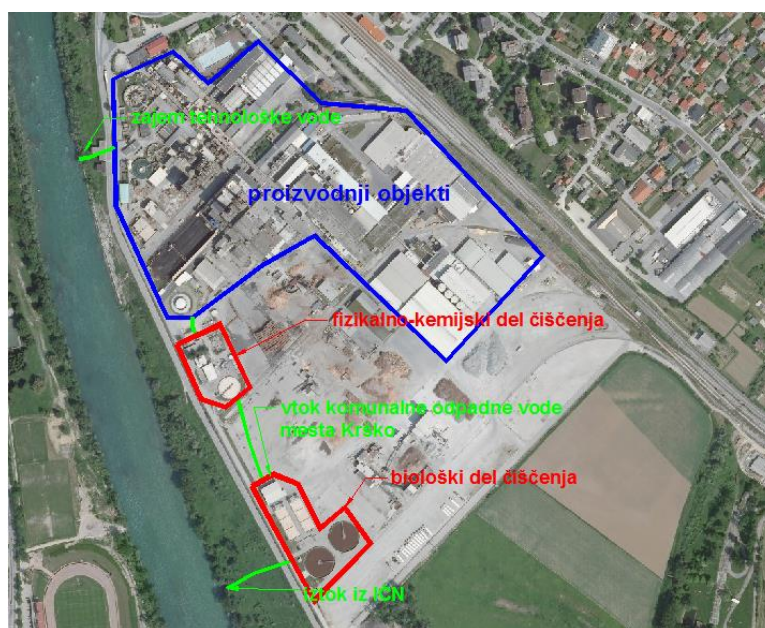
9.2.1 Pregled sistema čiščenja tehnološke odpadne vode v Vipap Krško d. d.

Industrijska čistilna naprava je zasnovana iz dveh delov. Sestavljata ga fizikalno-kemijski postopek in sekundarno biološko čiščenje. Odpadne vode iz predelave odpadnega papirja, papirnice in brusilnice se odvajajo na predhodno grobo čiščenje na grabljah. Mehansko prečiščena voda se nato zbira v mešalnem bazenu. Tu se ji dodaja koagulacijsko sredstvo polialuminijev klorid (PAC). Voda potuje v reakcijski bazen, kjer se ji dodaja polielektrolit za spodbuditev flokulacije. V reakcijskem bazenu so vgrajena mešala za enakomerno mešanje in preprečitev posedanja nastalih flokul. Iz reakcijskega bazena teče voda v usedalni bazen, kjer se nastali kosmi usedajo, prečiščena voda pa odteka v bazen fizikalno-kemijsko prečiščene vode. Mulj na dnu usedalnika prečrpavajo v zgoščevalni bazen ter naprej v sežigalnico. Tu del vode uporabljajo po potrebi za vlaženja lesa.

Zaradi previsoke temperature, se pred vstopom na biološki del voda ohladi na hladilnih stolpih. Zgrajeni sta dve vzporedni liniji z štirimi hladilnimi sistemi, aeracijskima bazenoma in usedalnikoma na vsaki strani. Tehnološki odpadni vodi je priključen tudi del komunalnih odpadnih voda iz mesta Krško. V aeracijske bazene se v vodo uvaja zrak in hranila (dušik in fosfor). Iz bazenov se voda prelija v končna usedalnika, kjer se umiri, blato se usede, očiščena voda pa se po iztočni kanalizaciji izliva v Savo.

S temi postopki dosežejo zmanjšanje BPK₅ za približno 88 % in KPK za 96% ter maksimalno vsebnost suspendiranih snovi na iztoku do 50 mg/L. Zaradi velikih količin vode je biološko čiščenje nujno potrebno in bi bili stroški čiščenja samo s fizikalno-kemijskimi postopki bistveno predragi.

Skica poteka čiščenja se nahaja v prilogi C



Slika 19: Lega industrijske čistilne naprave v Vipap Krško d. d.

9.3 Železarska industrija

Preglednica 23: Zagotavljanje BAT v železarski industriji

	Štore steel d.o.o.	Mejne vrednosti za odtok na KČN	BAT priporočila za proizvodnjo jekla v električnih pečeh in litje
Q iztoka (1000 m ³ /leto)	5,125		
Parameter:			
kadmij	0,002	0,025	
nikelj	0,042	0,5	<0,5
baker	0,095	0,5	
AOX	0,065	0,5	
neraztopljene snovi	52,5	(a)	<20
železo	11,45	(a)	<5
cink	1,765	2	<2
celotni ogljikovodiki	23,35	20	<5
celotni krom	0,024	0,5	<0,5

- a) Pri odvajanju industrijske odpadne vode v javno kanalizacijo se na podlagi mnenja upravljalca javne kanalizacije in upravljalca skupne čistilne naprave za posamezno napravo v okoljevarstvenem dovoljenju določi mejne vrednosti neraztopljenih snovi in železa, pri katerih ni škodljivega vpliva na objekte javne kanalizacije ali obratovanje čistilne naprave.

Železarna Štore po mejnih vrednostih o najboljših razpoložljivih tehnologijah BAT o industrijskih emisijah za proizvodnjo železa in jekla presega določene vrednosti. Industrijske odpadne vode se odvajajo na komunalno čistilno napravo, kjer se zmanjšajo količine neraztopljenih snovi in železa pod vrednostjo, ki jo predpisujejo BAT priporočila. Problem je pri celotnih ogljikovodikih, pri katerih je po podatkih iz ARS-a dovoljena vrednost za odvajanje na komunalne čistilne naprave presežena in je v takšnih količinah ne bi smeli spuščati v omrežje. Ti ogljikovodiki se pojavljajo zaradi oblikovancev, ki morajo biti namaščeni z različnimi mineralnimi olji in mastmi. V procesu preoblikovanja se kovinski izdelki še dodatno namastijo.

10 ZAKLJUČEK

Fizikalno-kemijsko čiščenje predstavlja pomembno vlogo pri odstranjevanju onesnaženj iz tehnoloških odpadnih voda. Ti procesi nudijo najboljši način čiščenja emisij, ki so strupene za mikroorganizme in jih je tako nemogoče odstranjevati z biološkim čiščenjem. Pri velikih porabnicah vode za proizvodnje namene, kot je na primer Vipap Krško, je še vedno najbolj primerna uporaba sekundarnega biološkega čiščenja. Napredni oksidacijski postopki kažejo zanimive uporabe z minimalnimi količinami ozona z namenom, da se prepusti končno razgradnjo na primerno načrtovani cenejši biološki stopnji čiščenja. S tem zmanjšamo celotne stroške čiščenja. Z razvojem tehnologij in boljšim analitičnim pristopom določanja lastnosti emisij v odpadnih vodah, se bo pomen teh postopkov še povečal. Iz pregledane zakonodaje sem opazil, da se trend mejnih vrednosti vnosa snovi v okolje čedalje bolj zaostrojuje. K izboljševanju varstva okolja se uporabljajo tudi BAT dokumenti. Ti spodbujajo industrijo k uporabi bolj inovativnih tehnologij, ki ne izboljšujejo le kvaliteto tehnološke odpadne vode, temveč se zavzemajo za manjšo porabo surovin, elektrike, izpustov emisij v zrak,...

Odvajanje tehnološke odpadne vode predstavlja velikim onesnaževalcem velik strošek. Nekateri manjši industrijski obrati zaradi stroškov odvajanja komaj ohranjajo proizvodnjo (Inplet Sevnica). S pravilnim načrtovanjem in črpanjem evropskih sredstev lahko zmanjšamo te izdatke in posledično ohranimo industrijo. Pri teh nadgradnjah se lahko opremo na fizikalno-kemijske postopke, s katerimi na relativno majhnem prostoru postavimo novo stopnjo čiščenja. Z uvedbo pravilnega predhodnega čiščenja lahko te izdatke bistveno zmanjšamo in hitro povrnemo investicijo v industrijsko čistilno napravo.

Z razvojem novih postopkov priprave se je zgodil razmah membranskih tehnologij čiščenja, ki so bile na začetku svojega obstoja rezervirane le za pripravo ultra čiste vode in razsoljevanje morske vode. Danes so membrane veliko bolj vzdržljive in predvsem cenovno bolj ugodne, tako da jih srečamo pri procesih odstranjevanja tehnološke odpadne vode. Še zlasti to velja za razne membranske kompozite, ki se uporabljajo glede na vrsto odpadne vode ter nudijo izredno učinkovit postopek odstranjevanje nezaželenih snovi.

Pomemben aspekt čiščenja tehnološke odpadne vode je v tem, da se z fizikalno-kemijskimi postopki odpadna voda obdela do zahtevanih lastnosti, ki nam omogočajo njeno recikliranje v industrijskih objektih. Tako zmanjšamo celokupno količino odpadne vode v vodotoke in znižujemo stroške, ki se nanašajo na okoljsko obremenjevanje.

Ljudje se moramo zavedati pomena varstva okolja. To velja še predvsem za delavce in uprave podjetij, ki s svojo proizvodnjo onesnažujejo okolje okoli sebe. Industrija ima ključen pomen za prebivalstvo in brez nje žal ne gre. Zato je potrebno najti pravo mejo in strmeti k čim čistejši prihodnosti.

11 VIRI

- [1] http://europa.eu/eu-law/decision-making/legal-acts/index_sl.htm (Pridobljeno 8. 10. 2014.)
- [2] http://ec.europa.eu/eu_law/introduction/what_decision_sl.htm (Pridobljeno 8. 10. 2014.)
- [3] http://www.gzs.si/slo/skupne_naloge/varstvo_okolja/emisije_iz_industrijskih_virov/nova_direktiva_o_emisijah_iz_industrije (Pridobljeno 8. 10. 2014.)
- [4] Zakon o varstvu okolja (Uradni list RS, št. 39/06 - uradno prečiščeno besedilo, 49/06 - ZMetD, 66/06 - odl. US, 33/07 - ZPNačrt, 57/08 - ZFO-1A, 70/08, 108/09, 108/09 - ZPNačrt-A, 48/12, 57/12 in 92/13)
- [5] Handbook, W. T. 1991. Degremont. *Lavoisier Publishing, Paris*: 1459 str.
- [6] Roš, M. in Zupančič, G. D. 2010. Čiščenje odpadnih voda. Visoka šola za varstvo okolja: 330 str.
- [7] Gray, N. F. 2005. Water technology: an introduction for environmental scientists and engineers. Elsevier Butterworth-Heinemann, Oxford, UK: 645 str.
- [8] Kolar, J. 1983. Odvod odpadne vode iz naselij in zaščita voda. Ljubljana, Državna založba Slovenije: 523 str.
- [9] Samec, N. 2006. Okoljsko inženirstvo. Ljubljana, Univerza v Mariboru, Fakulteta za strojništvo, katedra za energetska procesna in okoljsko inženirstvo: 282 str.
- [10] Klemenčič, M., Vojvodič, A. 2006. Čiščenje industrijskih odpadnih vod Pivovarne Laško: 14 str.
- [11] Romčević, G. 2014. Adsorpcijske sposobnosti različnih adsorbentov pri razbarvanju odpadne vode. Diplomski naloga. Ljubljana, Univerza v Ljubljani, FGG (samozaložba G. Romčević): 71 str.
- [12] Poberžnik, M., Bauman, M., Lobnik, A. 2010. Vpliv lastnosti NF membrane na učinkovitost odstranjevanja ionov težkih kovin iz vod. Maribor, Inštitut za okoljevarstvo in senzorje: 12 f.
- [13] ATV, Handbuch. 2000. Industrieabwasser Lebensmittelindustrie, 4. Auflage. Berlin, Ernst & Sohn: 504 str.
- [14] Drev, D., Krivograd Klemenčič, A., Panjan, J., Kompare, B. 2012. Raziskava onesnaženosti odpadnih voda v slovenski tekstilni industriji in ekonomska upravičenost učinkovitega čiščenja. Organizacija 45, 2:11.
- [15] Drev, D. 2014. Slikovno gradivo. Osebna komunikacija. (Pridobljeno 12. 10. 2014.)
- [16] Smodiš, Š., Drev, D., Hac, B., Pangyanszky, A. 2010. UV dezinfekcija- uporaba novih tehnologij. Vodni dnevi 2010: Zbornik referatov: 16 f.
- [17] Žitko Štemberger, N. 2006. Emisije odpadnih vod iz industrije. Ljubljana, Agencija RS za okolje: 11 f.
- [18] Jereb K. 2003. fizikalno-kemijsko čiščenje komunalne in industrijske vode. Diplomski naloga. Ljubljana, Univerza v Ljubljani, Fakulteta za kemijo in kemijsko tehnologijo (samozaložba K. Jereb): 104 str.
- [19] Weingerl U. 2012. Kvaliteta odpadnih voda podjetja Fuktal, živilska industrija d. d., s predlogi zmanjšanja bremena onesnaženosti. Diplomski naloga. Nova Gorica, Univerza v Novi Gorici, Fakulteta za znanost o okolju (samozaložba U. Weingerl): 57 str.
- [20] Wang, L. K., Shammas, N. K., Selke, W. A., Aulenbach, D. B., Flotation Technology: handbook of environmental engineering, volume 12, Humana Press, Springer Science+Business Media, LLC, New York, USA: 690 str.
- [21] Fece, V., Povodnik, D., Pavlič, A. 2008. Ravnanje z vodami v Gorenju, d.d. – aktivnosti za pridobitev IPPC dovoljenja. Vodni dnevi 2008: Zbornik referatov: 9 f.
- [22] Obal, M., Rozman, S., Jager, R., Kolenc, M., Osojnik, A. 1992. Naravni zeolite v procesih čiščenja odpadnih voda s povečano vsebnostjo ionov kovin. Kovine, zlitine, tehnologije 26,1-2: 234-239.

- [23] Stržičar M., Zupančič G. D., Medja B., 2011. Sistemski pristop k optimizaciji in rekuperaciji sistemov pranja kot del celostnega pristopa reševanja problematike odpadne vode v industriji pijač. Ljubljana, Pivovarna Union: 18 str.
- [24] Bauman, M. in sod. (2010). Membranske tehnologije: Inštitut za okoljevarstvo in senzorje, Univerza v Mariboru, Fakulteta za strojništvo: 14 str.
- [25] Smodiš, D. 2008. Predčiščenje industrijskih odpadnih voda – prednosti in pasti. Lendava, Čistilna naprava Lendava: 14 str.
- [26] Povodnik, D. 2012. Ponovna uporaba očiščene industrijske odpadne vode z uporabo membranskih filtracij. Razvojno-raziskovalni projekt EUREK. GIB 21, 10-12: 10-14.
- [27] Sahornik, D. 2009. Čistilne naprave in ravnanje s komunalnimi odpadki. Diplomsko naloga. Maribor, Univerza v Mariboru, Ekonomsko-poslovna fakulteta (samozaložba D. Suhornik): 47 str.
- [28] Vodopivec, N., Mohorko, T. 2010. Nadzor nas emisijami snovi in toplote v vode. Mišičev vodarski dan 2010: 10 str.
- [29] Pavlin, D. 2014. Primerjava naprednih oksidacijskih procesov pri čiščenju odpadne komunalne vode. Diplomsko naloga. Ljubljana, Univerza v Ljubljani, Fakulteta za gradbeništvo in geodezijo (samozaložba D. Pavlin): 62 str.
- [30] Vinder, A. 2013. Odstranjevanje adsorblijvih organskih halogenov z ultrafiltracijo z micelarnim učinkom iz industrijske odpadne vode. Doktorska dizertacija. Maribor, Univerza v Mariboru, Fakulteta za kemijo in kemijsko tehnologijo (samozaložba A. Vinder): 115 str.
- [31] Primožič, Š. 2009. Izboljšanje izločanja onesnažil iz industrijske odpadne vode po površinski obdelavi kovin. Diplomsko naloga. Maribor, Univerza v Mariboru, Fakulteta za kemijo in kemijsko tehnologijo (samozaložba Š. Primožič): 86 str.

»Ta stran je namenoma prazna«

SEZNAM PRILOG

- PRILOGA A: MEJNE VREDNOSTI ONESNAŽENOSTI GLAVNIH PARAMETROV PRI PRIKLJUČITVI NEPOSREDNO ALI POSREDNO V VODE IN V JAVNO KANALIZACIJO
- PRILOGA B: MERILA ZA DOLOČANJE ENOT OBREMENITVE
- PRILOGA C: ČIŠČENJE TEHNOLOŠKE ODPADNE VODE NA INDUSTRIJSKI ČISTILNI NAPRAVI PAPIRNICE VIPAP KRŠKO

PRILOGA A:

MEJNE VREDNOSTI ONESNAŽENOSTI GLAVNIH PARAMETROV PRI PRIKLJUČITVI NEPOSREDNO ALI POSREDNO V VODE IN V JAVNO KANALIZACIJO

Ime parametra onesnaženosti	Razvrstitev snovi	Številka CAS	Izražen kot	Enota	Mejne vrednosti pri odvajanju	
					neposredno ali posredno v vode	v javno kanalizacijo
SPLOŠNI PARAMETRI						
temperatura		ni določena		°C	30	40
pH-vrednost		ni določena			6,5 – 9,0	6,5 – 9,5
neraztopljene snovi		ni določena		mg/L	80	(a)
usedljive snovi		ni določena		ml/L	0,5	10 (b)
obarvanost – pri 436 nm – pri 525 nm – pri 620 nm		ni določena	SAK SAK SAK	m ⁻¹ m ⁻¹ m ⁻¹	7,0 5,0 3,0	(a)
EKOTOKSIKOLOŠKI PARAMETRI, RAZGRADLJIVOST						
strupenost za vodne bolhe		ni določena	S _D		3	–
biološka razgradljivost		ni določena		%	–	70 (c), (d)
MIKROBIOLOŠKI PARAMETRI						
intestinalni enterokoki		ni določena		cfu/100 ml	400 200 (e)	–
<i>Escherichia coli</i>		ni določena		cfu/100 ml	1000 500 (e)	–
ANORGANSKI PARAMETRI						
Kovine in njihove spojine						
aluminij		7429-90-5	Al	mg/L	3,0 (t)	(a)
antimon		7440-36-0	Sb	mg/L	0,3 (t)	0,3
arzen	N	7440-38-2	As	mg/L	0,1 (t)	0,1
baker		7440-50-8	Cu	mg/L	0,5 (t)	0,5
barij		7440-39-3	Ba	mg/L	5,0 (t)	5,0
berilij		7440-41-7	Be	mg/L	–	–
bor		7440-42-8	B	mg/L	1,0 (t)	10,0
cink		7440-66-6	Zn	mg/L	2,0 (t)	2,0
kadmij	N	7440-43-9	Cd	mg/L	0,025 (t)	0,025
kobalt		7440-48-4	Co	mg/L	0,03 (t)	0,03
kositer		7440-31-5	Sn	mg/L	2,0 (t)	2,0
celotni krom		7440-47-3	Cr	mg/L	0,5 (t)	0,5
krom – šestvalentni		18540-29-29	Cr	mg/L	0,1 (t)	0,1
mangan		7439-96-5	Mn	mg/L	1,0 (t)	1,0
molibden		7439-98-7	Mo	mg/L	1,0 (t)	1,0
nikelj	N	7440-02-0	Ni	mg/L	0,5 (t)	0,5

Ime parametra onesnaženosti	Razvrstitev snovi	Številka CAS	Izražen kot	Enota	Mejne vrednosti pri odvajanju	
					neposredno ali posredno v vode	v javno kanalizacijo
selen		7782-49-2	Se	mg/L	0,6 (t)	0,6
srebro		7440-22-4	Ag	mg/L	0,1 (t)	0,1
svinec	N	7439-92-1	Pb	mg/L	0,5 (t)	0,5
talij		7440-28-0	Tl	mg/L	0,5 (t)	0,5
telur		13494-80-9	Te	mg/L	–	–
titan		7440-32-6	Ti	mg/L	–	–
vanadij		7440-62-2	V	mg/L	0,5 (t)	0,5
volfram		7440-33-7	W	mg/L	5,0 (t)	5,0
železo		7439-89-6	Fe	mg/L	2,0 (t)	(a)
živo srebro	N	7439-97-6	Hg	mg/L	0,005 (t)	0,005
Drugi anorganski parametri						
klor – prosti		ni določena	Cl	mg/L	0,2 (t)	0,5
celotni klor		7782-50-5	Cl	mg/L	0,5 (t)	1,0
celotni dušik		ni določena	N	mg/L	(f)	–
amonijev dušik		ni določena	N	mg/L	10 (t)	(g) (b)
nitritni dušik		14797-65-0	N	mg/L	1,0 (t)	10
nitratni dušik		ni določena	N	mg/L	(h)	–
celotni cianid	N	ni določena	CN	mg/L	0,5 (t)	10
cianid – prosti	N	57-12-5	CN	mg/L	0,1 (t)	0,1
fluorid		16984-48-8	F	mg/L	10 (t)	20
kloridi		16887-00-6	Cl	mg/L	(i)	–
celotni fosfor		ni določena	P	mg/L	2,0 1,0 (j)	–
hidrazin	N	302-01-2		mg/L	2,0 (t)	2,0
sulfat		ni določena	SO ₄	mg/L	(h)	300 (b)
sulfid		7704-34-9	S	mg/L	0,1 (t)	1,0
sulfit		ni določena	SO ₃	mg/L	1,0 (t)	10
bromat	N	15541-45-4		mg/L	1,0	1,0
ORGANSKI PARAMETRI						
Organske halogene spojine						
adsorbiljivi organski halogeni (AOX)		ni določena	Cl	mg/L	0,5 (t)	0,5
lahkohlapni halogenirani ogljikovodiki (LKCH) (k)	N	ni določena	Cl	mg/L	0,1 (t)	0,1
– tetraklorometan	N	56-23-5		mg/L	0,1 (t)	0,1
– triklorometan	N	67-66-3		mg/L	0,1 (t)	0,1
– 1,2-dikloroetan	N	107-06-2		mg/L	0,1 (t)	0,1
– 1,1-dikloroeten	N	75-35-4		mg/L	0,1 (t)	0,1
– trikloroeten	N	79-01-6		mg/L	0,1 (t)	0,1

Ime parametra onesnaženosti	Razvrstitev snovi	Številka CAS	Izražen kot	Enota	Mejne vrednosti pri odvajanju	
					neposredno ali posredno v vode	v javno kanalizacijo
– tetrakloroeten	N	127-18-4		mg/L	0,1 (t)	0,1
– heksakloro-1,3-butadien (HCBd)	N	87-68-3		mg/L	0,01 (t)	0,01
– diklorometan	N	75-09-2		mg/L	0,1 (t)	0,1
Organoklorni pesticidi						
organoklorni pesticidi – vsota	N	ni določena		mg/L	0,01 (t)	0,01
– heksaklorobenzen (HCB)	N	118-74-1		mg/L	0,001 (t)	0,001
– 1,2,3,4,5, 6 – heksaklorocikloheksan (HCH)	N	608-73-1		mg/L	0,002 (t)	0,002
– lindan	N	58-89-9		mg/L	0,01 (t)	0,01
– endosulfan	N	115-29-7		mg/L	0,0005 (t)	0,0005
– aldrin	N	309-00-2		mg/L	0,001 (t)	0,001
– dieldrin	N	60-57-1		mg/L	0,001 (t)	0,001
– endrin	N	72-20-8		mg/L	0,001 (t)	0,001
– heptaklor	N	76-44-8		mg/L	0,003 (t)	0,003
– heptaklorepoksid	N	1024-57-3		mg/L	0,003 (t)	0,003
– izodrin	N	465-73-6		mg/L	0,001 (t)	0,001
– pentaklorobenzen	N	608-93-5		mg/L	0,0007 (t)	0,0007
– vsota DDT	N	ni določena		mg/L	0,0025 (t)	0,0025
– para-para-DDT	N	50-29-3		mg/L	0,001 (t)	0,001
– dikofol	N	115-32-2		mg/L	0,01 (t)	0,01
– kvintozen	N	82-68-8		mg/L	0,01 (t)	0,01
– teknazen	N	117-18-0		mg/L	0,01 (t)	0,01
Triazinski pesticidi in metaboliti						
triazinski pesticidi in metaboliti – vsota	N	ni določena		mg/L	0,1 (t)	0,1
– alaklor	N	15972-60-8		mg/L	0,03 (t)	0,03
– atrazin	N	1912-24-9		mg/L	0,06 (t)	0,06
– klorfenvinfos	N	470-90-6		mg/L	0,01 (t)	0,01
– klorpirifos	N	2921-88-2		mg/L	0,003 (t)	0,003
– pendimetalin	N	40487-42-1		mg/L	0,03 (t)	0,03
– simazin	N	122-34-9		mg/L	0,1 (t)	0,1
– trifluralin	N	1582-09-8		mg/L	0,003 (t)	0,003
– S-metolaklor	N	87392-12-9		mg/L	0,03 (t)	0,03
– terbutilazin	N	5915-41-3		mg/L	0,05 (t)	0,05
Pesticidi fenilurea, bromacil, metribuzin						
pesticidi fenilurea, bromacil, metribuzin – vsota	N	ni določena		mg/L	0,08 (t)	0,08

Ime parametra onesnaženosti	Razvrstitev snovi	Številka CAS	Izražen kot	Enota	Mejne vrednosti pri odvajanju	
					neposredno ali posredno v vode	v javno kanalizacijo
– izoproturon	N	34123-59-6		mg/L	0,03 (t)	0,03
– diuron	N	330-54-1		mg/L	0,02 (t)	0,02
– klorotoluron (+ desmetil klorotoluron)	N	15545-48-9		mg/L	0,08 (t)	0,08
Drugi pesticidi						
pentaklorofenol (PCP)	N	87-86-5		mg/L	0,04 (t)	0,04
klordan	N	57-74-9		mg/L	0,01 (t)	0,01
klordekon	N	143-50-0		mg/L	0,01 (t)	0,01
mireks	N	2385-85-5		mg/L	0,01 (t)	0,01
toksafen	N	8001-35-2		mg/L	0,01 (t)	0,01
glifosat	N	1071-83-6		mg/L	2,0 (t)	2,0
Organske kositrove spojine						
organokositrove spojine	N	ni določena	Sn	mg/L	–	–
tributilkositrove spojine (tributilkositrov kation)	N	36643-28-4	TBT _{kation}	mg/L	0,00002 (t)	0,00002
trifenilkositrove spojine (trifenilkositrov kation)	N	ni določena	TPT _{kation}	mg/L	–	–
dibutilkositrove spojine (dibutilkositrov kation)	N	ni določena	DBT _{kation}	mg/L	0,002 (t)	0,002
Druge organske spojine						
celotni organski ogljik – TOC		ni določena	C	mg/L	30 (l)	–
kemijska potreba po kisiku – KPK		ni določena	O ₂	mg/L	120 (l)	–
biokemijska potreba po kisiku – BPK ₅		ni določena	O ₂	mg/L	25 (l)	–
težkohlapne lipofilne snovi (maščobe, mineralna olja ...)		ni določena		mg/L	20 (t)	100 (b)
celotni ogljikovodiki (mineralna olja)	N	ni določena		mg/L	5 (t)	20
poliklorirani bifenili (PCB) (m)	N	ni določena		mg/L	0,001 (t)	0,001
lahkohlapni aromatski ogljikovodiki (BTX)(n)	N	ni določena		mg/L	0,1 (t)	1,0
– benzen	N	71-43-2		mg/L	0,1 (t)	1,0
– toluen	N	108-88-3		mg/L	0,1 (t)	1,0
– ksilen	N	1330-20-7		mg/L	0,1 (t)	1,0
– etilbenzen	N	100-41-4		mg/L	0,1 (t)	1,0
polarna organska topila (o)		ni določena		mg/L	(p)	5.000
triklorobenzen	N	12002-48-1		mg/L	0,04 (t)	0,04
fenoli		108-95-2	C ₆ H ₅ OH	mg/L	0,1 (t)	10
vsota anionskih in neionskih tenzidov		ni določena		mg/L	1,0 (t)	(a)

Ime parametra onesnaženosti	Razvrstitev snovi	Številka CAS	Izražen kot	Enota	Mejne vrednosti pri odvajanju	
					neposredno ali posredno v vode	v javno kanalizacijo
– tenzidi – anionski		ni določena		mg/L	–	–
linearni alkilbenzen sulfonati – LAS (C ₁₀ -C ₁₃)		42615-29-2		mg/L	1,0 (t)	1,0
– tenzidi – neionski		ni določena		mg/L	–	–
– tenzidi – kationski		ni določena		mg/L	–	–
kloroalkani _{C₁₀-C₁₃}	N	85535-84-8		mg/L	0,04 (t)	0,04
nonilfenol in nonilfenol etoksilati	N	104-40-5		mg/L	0,03 (t)	0,03
etilenoksid		75-21-8		mg/L		
di(2-etilheksil)ftalat (DEHP)	N	117-81-7		mg/L	0,13 (t)	0,13
oktilfenoli in oktilfenol etoksilati	N	140-66-9		mg/L	0,01 (t)	0,01
heksabromobifenil		36355-1-8		mg/L	–	–
vinil klorid	N	75-01-4		mg/L	0,05	0,05
bromirani difenileter (PBDE) (r)	N	32534-81-9		mg/L	0,00005 (t)	0,00005
n-heksan		110-54-3		mg/L	0,02 (t)	0,02
1,2,4-trimetilbenzen	N	95-63-6		mg/L	0,2 (t)	0,2
1,3,5-trimetilbenzen	N	108-67-8		mg/L	0,2 (t)	0,2
dibutilftalat	N	84-74-2		mg/L	1,0 (t)	1,0
bisfenol-A	N	80-05-7		mg/L	0,16 (t)	0,16
formaldehid		50-00-0		mg/L	13 (t)	100
epiklorhidrin	N	106-89-8		mg/L	1,2 (t)	1,2
heksakloroetan	N	67-72-1		mg/L	2,4 (t)	2,4
policiklični aromatski ogljikovodiki (PAH) (s)	N	ni določena		mg/L	0,01 (t)	0,01
– antracen	N	120-12-7		mg/L	0,01 (t)	0,01
– naftalen	N	91-20-3		mg/L	0,01 (t)	0,01
– fluoranten	N	206-44-0		mg/L	0,01 (t)	0,01
– benzo(a)piren	N	50-32-8		mg/L	0,005 (t)	0,005
– benzo(b)fluoranten	N	205-99-2		mg/L	0,003 (t)	0,003
– benzo(k)fluoranten	N	207-08-9		mg/L		
– benzo(g,h,i)perilen	N	191-24-2		mg/L	0,0002 (t)	0,0002
– indeno(1,2,3-cd)piren	N	193-39-5		mg/L		
dioksini in furani (PCDD/PCDF)	N	ni določena		ng/L	0,3 (t)	0,3
akrilamid		79-06-1		mg/L	0,01	0,01

PRILOGA B:

KOLIČINA POSAMEZNEGA ONESNAŽEVALA ZA DOLOČANJE ENE ENOTE OBREMENITVE, KONCENTRACIJA IN LETNA KOLIČINA ONESNAŽEVALA TER FAKTOR RAZREDČENJA, DO KATERIH SE ENOTE OBREMENITVE NE DOLOČAJO

Št.	Parameter	Izražen kot	Količina onesnaževala in količina odpadne vode ter faktor razredčenja, ki določajo eno enoto obremenitve	Koncentracija in letna količina onesnaževala ter faktor razredčenja, do katerih se enote obremenitve ne določajo	
				Koncentracija	Letna količina
1	snovi, ki oksidirajo kot KPK*	O ₂	50 kg	30 mg/L	250 kg/leto
2	celotni fosfor	P	3 kg	0,1 mg/L	15 kg/leto
3	celotni dušik	N	25 kg	5 mg/L	125 kg/leto
4	adsorbiljivi organski halogeni (AOX)	Cl	2 kg	100 µg/L	10 kg/leto
5	kovine in njihove spojine, izražene kot kovine:				
	baker	Cu	500 g	50 µg/L	2,5 kg/leto
	kadmij	Cd	100 g	5 µg/L	0,5 kg/leto
	krom – šestvalentni	Cr	100 g	10 µg/L	0,5 kg/leto
	nikelj	Ni	500 g	50 µg/L	2,5 kg/leto
	svinec	Pb	500 g	50 µg/L	2,5 kg/leto
	živo srebro	Hg	20 g	1 µg/L	0,1 kg/leto
6	strupenost za vodne bolhe	S _D **	3.000 m ³ odpadne vode s S _D > 2	2	

* pri določitvi ene enote obremenitve in izračunu letnega seštevka enot obremenitve iz sedmega odstavka 8. člena te uredbe se namesto parametra KPK upošteva parameter TOC v naslednjem razmerju:

$$\text{TOC} : \text{KPK} = 1 : 3.$$

** S_D je faktor razredčenja, pri katerem odpadna voda na podlagi testa strupenosti za vodne bolhe (*Daphnia magna Straus*) ni več strupena.

PRILOGA C:

ČIŠČENJE TEHNOLOŠKE ODPADNE VODE NA INDUSTRIJSKI ČISTILNI NAPRAVI PAPIRNICE VIPAP KRŠKO

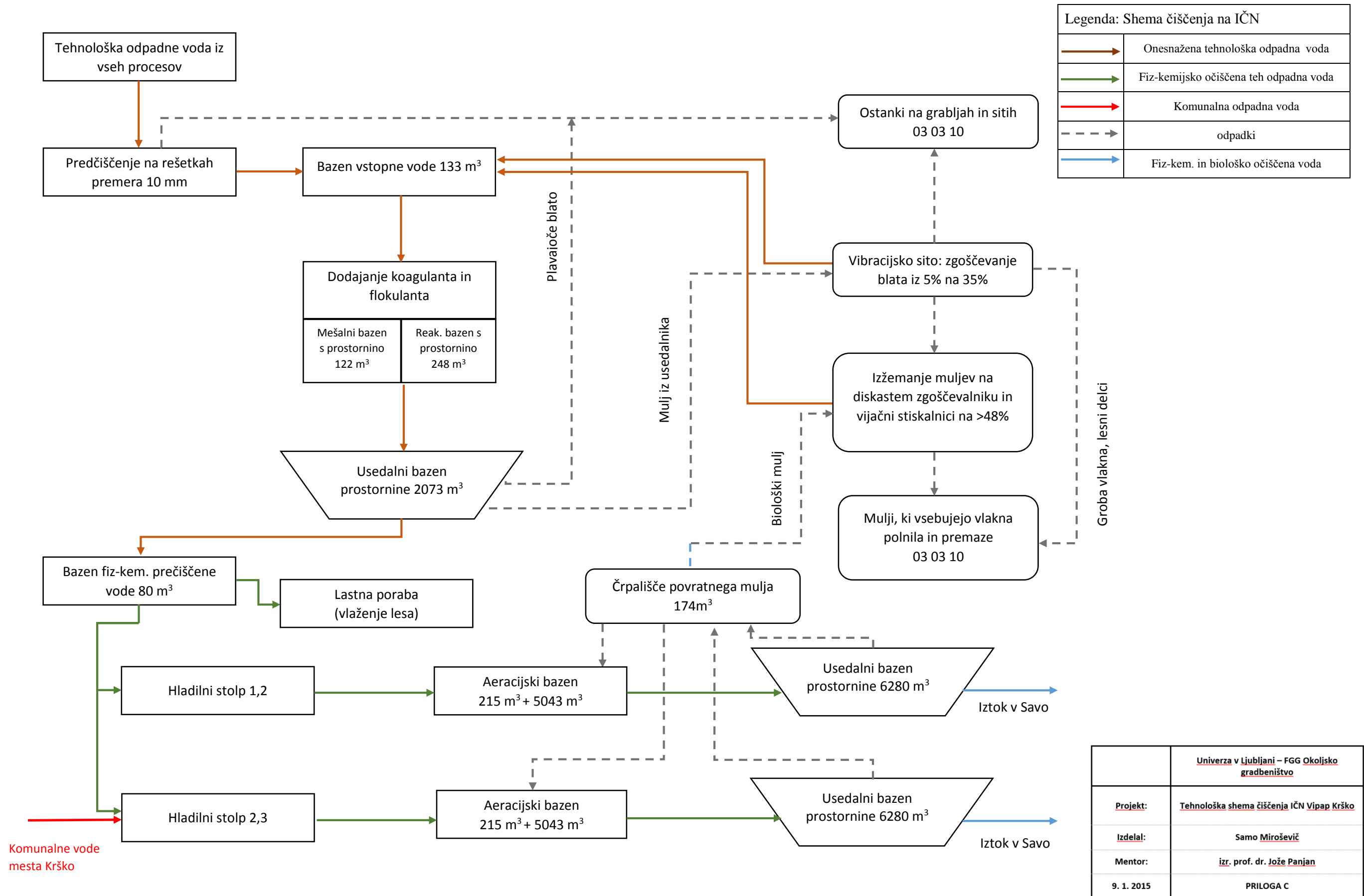
FIZIKALNO-KEMIJSKI DEL:



BIOLOŠKI DEL:



ČIŠČENJE TEHNOLOŠKE ODPADNE VODE V PAPIRNICI VIPAP KRŠKO:



	Univerza v Ljubljani – FGG Okoljsko gradbeništvo
Projekt:	Tehnološka shema čiščenja IČN Vipap Krško
Izdelal:	Samo Miroševič
Mentor:	izr. prof. dr. Jože Panjan
9. 1. 2015	PRILOGA C