



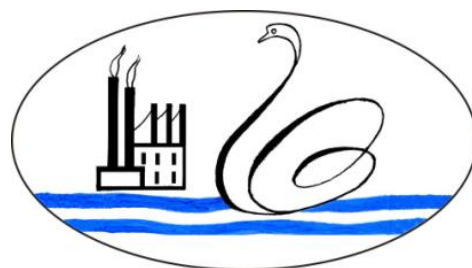
**Univerzitet u Beogradu**  
**Tehnološko–metalurški fakultet**

**Katedra za analitičku hemiju i kontrolu kvaliteta**  
**Katedra za grafičko inženjerstvo**

**mr Darja B. Žarković, dipl.inž.tehn.**

**JONSKA HROMATOGRAFIJA – RAZVOJ  
METODE ZA ANALIZU I KONTROLU KVALITETA  
VODE U PROIZVODNJI PAPIRA**

**- Doktorska disertacija -**



**Beograd, 2011.**

## Mentor:

---

**Dr Ljubinka V. Rajaković, red. prof.**  
**Tehnološko-metalurški fakultet, Beograd**

## Članovi komisije:

---

**Dr Aleksandra Perić-Grujić, van. prof.**  
**Tehnološko-metalurški fakultet, Beograd**

---

**Dr Milorad Krgović, red. prof. u penziji**  
**Tehnološko-metalurški fakultet, Beograd**

---

**Dr Antonije Onjia, naučni savetnik**  
**Institut za nuklearne nauke Vinča, Beograd**

## Kandidat:

---

**mr Darja B. Žarković, dipl.inž.tehn.**  
**Visoka škola strukovnih studija**  
**Beogradska politehnika, Beograd**



**београдска  
политехника**  
основана 1959

**Datum odbrane doktorske disertacije:** \_\_\_\_\_



## **Pre početka ...**

*Ovaj rad je rezultat višegodišnjeg ispitivanja i praćenja faktora koji utiču na kvalitet vode u industriji papira, sa posebnim akcentom na primenu jonske hromatografije kao jedne od najsavremenijih instrumentalnih metoda za kontrolu kvaliteta vode.*

*U pojedinim fazama nastanka ove doktorske disertacije, značajan doprinos u stručnom, operativnom i moralnom smislu dali su oni čija je iskrena i nesebična pomoć znatno unapredila ovaj rad.*

*Pre svih, želim da zahvalim mom mentoru, dragoj profesorki dr Ljubinki Rajaković, koja me je podržavala u radu, verovala u mene i motivisala da iznesem do kraja ovaj ni malo lak zadatak. Njen dobronameran stav i kolegijalan odnos koji je imala prema meni, učinili su moj put na izradi doktorata izvesnijim i vrednijim. Njeno nesebično zalaganje i doprinos u jačanju timskog duha među kolegama doktorantima bilo je za primer.*

*Zahvaljujem se članovima komisije: dr Miloradu Krgoviću, redovnom profesoru TMF-a u penziji, dr Aleksandri Perić-Grujić, vanrednom profesoru TMF-a i dr Antoniju Onjiji, naučnom savetniku Instituta za nuklearne nauke Vinča na njihovim konstruktivnim savetima i podršci.*

*Zbog nesebične pomoći koju su mi pružali u eksperimentalnom delu izrade doktorskog rada i pri zajedničkoj izradi publikovanih naučnih radova, veliku zahvalnost dugujem mr Žaklini Todorović, dip. fizikohem., zaposlenoj u Institutu za nuklearne nauke Vinča i mr Vladani Rajaković Ognjanović, dipl.inž.tehn., sa Građevinskog fakulteta u Beogradu.*



*Reči zahvalnosti upućujem i zaposlenima u Fabrici kartona UMKA, koji su mi omogućili uvid u bitne informacije vezane za tehnološki proces izrade kartona. Nadam se da sam ovim radom doprinela da se neki od operativnih problema vezanih za kruženje vode u postrojenju reše u dobrobit fabrike i njenog okruženja.*

*Posebnu zahvalnost na podršci iskazujem prof. dr Borivoju Rodiću, Direktor Visoke škole strukovnih studija Beogradska politehnika, u kojoj sam zaposlena. Zahvaljujem se i kolegama sa Beogradske politehnike koji su mi svojom predusretljivošću i pomoći omogućili da uspešno privedem kraju izradu ove doktorske disertacije.*

*U Beogradu,  
15.01.2011.*

*Darja B. Žarković*



## Jonska hromatografija – razvoj metode za analizu i kontrolu kvaliteta vode u proizvodnji papira

### IZVOD

Predmet rada ove doktorske disertacije je razvoj i primena jonske hromatografije (eng. *Ion-chromatography*, IC) za analizu i kontrolu kvaliteta vode u proizvodnji papira. U radu su utvrđeni optimalni uslovi i detaljni postupci za analizu i praćenje sadržaja jonskih vrsta u vodi (anjona neorganskih soli i organskih kiselina), koji negativno utiču na proizvodnju papira i kvalitet krajnjeg proizvoda.

U uvodnim ispitivanjima razvijena je i utvrđena metoda supresivne jonske hromatografije za određivanje anjona neorganskih soli i organskih kiselina u procesnoj i otpadnoj vodi pri proizvodnji papira. Najvažniji anjoni neorganskih soli ( $F^-$ ,  $Cl^-$ ,  $NO_3^-$ ,  $PO_4^{3-}$  i  $SO_4^{2-}$ ) i anjoni organskih kiselina (mravlje, sirćetne, mlečne, buterne i glikolne) kvantitativno su određeni u uzorcima procesne i tehnološke vode sistema za proizvodnju papira. Dobijeni rezultati ukazuju na to da primena izabrane kolone (*IonPac*<sup>®</sup>-AS14) u izokratskim uslovima sa karbonatnim (za neorganske anjone) i hidroksidnim eluentom (za anjone organskih kiselina), samoregenerišućim anjonskim supresorom (ASRS) i detekcijom metodom supresije provodljivosti predstavlja pouzdanu metodu za razdvajanje i određivanje jona u procesnim vodama industrije papira.

Rezultati su pokazali da je metoda jonske hromatografije postupkom direktnog injektiranja velike zapremine uzorka sasvim zadovoljavajuća u pogledu selektivnosti, osetljivosti i preciznosti i da je bila pogodna za određivanje anjona u koncentracijama reda veličine mg/L. Postignuto je dobro razdvajanje jona i visoka preciznost, tačnost i linearnost (korelacioni faktor  $r > 0,991$ , relativna standardna devijacija  $RSD < 8\%$ ). Minimalna granica detekcije, *MDL* je bila manja od 0,36 mg/L za neorganske anjone, odnosno manja od 10,14 mg/L za anjone organskih kiselina. Ukupna koncentracija ispitivanih anjona u procesnoj vodi bila je manja od 1,2 g/L, što prema dostupnim literaturnim podacima predstavlja kritičnu vrednost pri kojoj dolazi do pojave operativnih problema u sistemima za proizvodnju papira.



Imajući u vidu najnovija svetska dostignuća, prvi put je kod nas, u laboratorijskim uslovima, izvršena analiza jonskih vrsta u procesnoj vodi industrije papira. Ostvareni su originalni rezultati u oblasti razvoja metode jonske hromatografije za određivanje neorganskih anjona ( $\text{Cl}^-$ ,  $\text{F}^-$ ,  $\text{SO}_4^{2-}$ ,  $\text{NO}_3^-$  i  $\text{PO}_4^{3-}$ ), kao i jona organskih kiselina (mravlje, sirćetne, mlečne, buterne i glikolne). Jonska hromatografija sa jasno utvrđenim analitičkim parametrima predstavlja osetljivu i selektivnu metodu koja daje pouzdan, reproduktivan i brz odgovor.

Razvijena IC metoda može biti integrisana u moderan sistem savremene analitičke kontrole u laboratorijama i službama hemije pri proizvodnji papira. Ovo se posebno odnosi na praćenje sadržaja sulfat- i hlorid-jona u procesnoj vodi, koji predstavljaju indikatore korozivnih procesa. Praćenje sadržaja anjona organskih kiselina u procesnoj vodi IC metodom predstavlja pouzdano analitičko sredstvo za predviđanje i kontrolu štetnih pojava pri proizvodnji papira (formiranje biloških naslaga, pojačana mikrobiološka aktivnost, nagomilavanje gasovitih produkata metabolizma mikroorganizama i pojava neprijatnih mirisa).

Dobijeni rezultati i predloženi postupci ukazuju na to da se jedna savremena analitička metoda kao što je jonska hromatografija, može efikasno primeniti u proizvodnom procesu kao kontrolni parametar za analizu vode.

**Ključne reči:** jonska hromatografija, kontrola kvaliteta, voda, proizvodnja papira, neorganski anjoni, organske kiseline



## Ion Chromatography Method Development for Analysys and Water Quality Control in Paper Production

### A B S T R A C T

This thesis details the development and the usage of an Ion-chromatography (IC) method for the analysis and water quality control in paper production. The method was developed by embedding optimal conditions and detailed procedures for the analysis and control of ion species content in water (anions of inorganic salts and organic acids), which negatively affect paper production and quality of the final product.

In preliminary examinations, suppressive ion chromatography method was developed for determination of inorganic salts anions and organic acids anions in process water and wastewater of paper production. The most important anions of inorganic salts ( $F^-$ ,  $Cl^-$ ,  $NO_3^-$ ,  $PO_4^{3-}$  i  $SO_4^{2-}$ ) and organic acids anions (formic, acetic, lactic, butyric and glycolic acids) were detected and quantified in samples of process water and wastewater in paper production system. Obtained results indicate that the application of selected column (*IonPac<sup>®</sup>-AS14*) in isocratic conditions with carbonate eluent (for inorganic anions) and hydroxide eluent (for anions of organic acids), self-regenerated anionic suppressor (ASRS) with suppressed conductivity as the detection type, presents available method for the separation and quantification of ion species in process water and wastewater from paper production.

Obtained results appointed that applied and validated IC method with direct injection of large volume of sample, presents quite satisfied method in means of selectivity, sensibility and precision. This method was suitable for anion detection in mg/L concentration range. Beside, good separation of ions and high precision, accuracy and linearity were accomplished (correlation factor  $r > 0,991$ , relative standard deviation,  $RSD < 8\%$ ). Minimal detection limit, *MDL* was less than 0,36 mg/L for inorganic anions, and less than 10,14 mg/L for anions of organic acids. Total concentration of all analyzed anions in process waters was less than 1,2 g/L. According to relevant literature data, this value presents the critical value for the occurrence of operating problems in paper production systems.



According to the latest worldwide investigations, first time in local area in laboratory conditions, analysis of ion species in papermaking process water was obtained. Original results were accomplished in development of the ion chromatography for determination of inorganic anions ( $\text{Cl}^-$ ,  $\text{F}^-$ ,  $\text{SO}_4^{2-}$ ,  $\text{NO}_3^-$  and  $\text{PO}_4^{3-}$  -ions), as well as ions of organic acids – formic, acetic, lactic, butyric and glycolic). Ion chromatography method with clearly defined analytical parameters presents highly sensitive and selective method, which brings assured, reproducible and fast response.

Developed and validated IC method might be integrated as modern, up-to-date analytical control system in laboratories and chemistry services in paper mills. This is especially appointed in monitoring of sulfate- and chloride-ions in process water, as well as organic acids anions, because they present indicators of corrosion processes. Monitoring of content of organic acids anions in process water with IC method presents assured analytical tool for the prediction and control of harmful effects during paper production (biological slime forming, increased microbiological activity, deposition of vapour microorganisms metabolism and appearance of unpleasant smells).

Obtained results and suggested procedures indicate that developed IC method could be effectively used as up-to-date analytical tool in paper production process as control parameter for water analysis.

**Key words:** ion chromatography, water, quality control, paper production, inorganic anions, organic acids





# SADRŽAJ

|           |   |          |
|-----------|---|----------|
| <b>I</b>  | <b>U V O D</b>  | <b>1</b> |
| <b>II</b> | <b>TEORIJSKI DEO</b>                                      | <b>5</b> |
| II-1.     | VODA U PROIZVODNJI PAPIRA                                 | 5        |
| 1.1.      | Kruženje vode u proizvodnji papira                        | 9        |
| 1.1.1.    | Upotreba i recirkulacija vode                             | 10       |
| 1.2.      | Kvalitet vode   | 17       |
| 1.2.1.    | Osnovni parametri kvaliteta vode                          | 18       |
| 1.2.2.    | Tehnološka voda   | 19       |
| 1.2.3.    | Ometajuće materije u vodama kružnog toka                  | 20       |
| 1.2.4.    | Mikrobiološka aktivnost u vodi                            | 23       |
| 1.2.5.    | Otpadne vode  | 29       |
| 1.2.6.    | Parametri kvaliteta otpadnih voda                         | 34       |
| 1.2.7.    | Prečišćavanje otpadnih voda celulozno-papirne industrije  | 37       |
| 2.        | ANALIZA I KONTROLA KVALITETA VODE<br>U PROIZVODNJI PAPIRA | 39       |
| 2.1.      | Metode određivanja parametara kvaliteta vode              | 40       |
| 2.1.1.    | Analitičke metode za kontrolu kvaliteta vode              | 41       |
| 2.2.      | Kontrola kvaliteta vode u proizvodnji papira              | 45       |
| 3.        | JONSKA HROMATOGRFIJA                                      | 49       |
| 3.1.      | Osnovni principi jonske hromatografije                    | 51       |
| 3.2.      | Instrumenti i način rada                                  | 53       |
| 3.3.      | Metode i postupci u jonskoj hromatografiji                | 55       |
| 3.3.1.    | Pretkoncentrisanje  | 56       |
| 3.3.2.    | Postupak direktnog injektiranja sa velikom petljom        | 57       |
| 3.3.3.    | Prečišćavanje uzorka                                      | 59       |



|   |           |
|---|-----------|
| 3.3.4.Promena (prebacivanje) kolona                       | 60        |
| 3.4. Metode određivanja koncentracije analita             | 61        |
| 3.4.1.Metoda eksternih standarda                          | 61        |
| 3.4.2.Metoda internih standarda                           | 62        |
| 3.4.3.Metoda faktora relativnog odziva                    | 62        |
| 3.4.4.Metoda dodavanja standarda                          | 63        |
| 3.5. Primena IC metode u celulozno-papirnoj industriji    | 63        |
| 3.5.1. Primena IC metode za određivanje anjona            | 66        |
| 3.5.2. Primena IC metode za određivanje katjona           | 68        |
| <b>III EKSPERIMENTALNI DEO</b>                            | <b>69</b> |
| III-1.PREDMET I CILJ ISTRAŽIVANJA                         | 69        |
| 1.1. Cilj istraživanja                                    | 69        |
| 1.2. Faze istraživanja                                    | 69        |
| 1.3. Očekivani doprinos i praktična primena rezultata     | 70        |
| 1.4. Utvrđivanje metodologije rada                        | 71        |
| 1.4.1.Sprovođenje metodologije rada u ispitivanom sistemu | 72        |
| 1.4.2.Izbor i razvoj metoda istraživanja                  | 73        |
| 1.4.3. Primenjene metode istraživanja                     | 74        |
| 1.4.4. Adekvatnost i svrsishodnost primenjenih metoda     | 75        |
| 2. MATERIJAL, APARATURA I INSTRUMENTACIJA                 | 76        |
| 2.1. Potrebni reagensi                                    | 76        |
| 2.1.1.Priprema reagenasa                                  | 77        |
| 2.1.2.Hromatografski sistem                               | 78        |
| 3. PROIZVODNJA KARTONA I KRUŽENJE VODE U FABRICI UMKA     | 80        |
| 3.1. Priprema mase  | 82        |
| 3.2. Karton mašina  | 83        |
| 3.2.1.Mokra grupa   | 83        |
| 3.2.2.Sušna grupa   | 84        |



|  |            |
|--|------------|
| 3.2.3.Završna grupa  | 85         |
| 3.3. Recirkulacija vode  | 86         |
| 3.3.1.Priprema tehnološke vode   | 87         |
| 3.3.2.Recirkulacija i ponovna upotreba vode                                    | 89         |
| 3.3.3.Nastanak i prečišćavanje otpadnih voda                                   | 91         |
| <br>   |            |
| 4. PRELIMINARNA ISPITIVANJA POTROŠNJE I KVALITETA VODE                         | 94         |
| 4.1. Potrošnja i kvalitet tehnološke vode                                      | 94         |
| 4.1.1. Potrošnja vode  | 94         |
| 4.1.2. Kvalitet tehnološke vode  | 95         |
| 4.2. Karakter procesnih i otpadnih voda  | 96         |
| 4.2.1.Procesna voda  | 96         |
| 4.2.2.Otpadna voda   | 97         |
| 4.2.3.Komparativna analiza parametara kvaliteta vode<br>u industriji papira    | 102        |
| <br>   |            |
| <b>IV REZULTATI I DISKUSIJA</b>  | <b>106</b> |
| IV-1. RAZVOJ METODE JONSKE HROMATOGRFIJE                                       | 106        |
| 1.1. Snimanje standardnih rastvora jona  | 109        |
| 1.2. Retenciona vremena i površine pikova standardnih rastvora                 | 114        |
| 1.3. Preciznost, linearnost i tačnost IC metode                                | 115        |
| 1.3.1. Određivanje anjona neorganskih soli                                     | 115        |
| 1.3.2. Određivanje anjona organskih kiselina                                   | 119        |
| 1.4. Granice određivanja   | 123        |
| 1.5. Verifikacija IC metode i zaključna razmatranja                            | 124        |
| <br>   |            |
| 2. ANALIZA UZORAKA VODE IZ FABRIKE KARTONA<br>IC METODOM                       | 126        |
| 2.1. Analiza anjona neorganskih soli   | 128        |
| 2.2. Analiza anjona organskih kiselina   | 133        |
| 2.3. Analiza jonskih vrsta u otpadnoj vodi<br>pri promeni proizvodnog programa | 137        |



|  |            |
|--|------------|
| <b>3. SVEOBUHVAATNA DISKUSIJA REZULTATA</b>                                      | <b>141</b> |
| 3.1. Razvoj metode jonske hromatografije   | 141        |
| 3.1.1. Analiza anjona neorganskih soli   | 141        |
| 3.1.2. Analiza anjona organskih kiselina   | 142        |
| 3.1.3. Granice određivanja   | 142        |
| 3.1.4. Verifikacija IC metode  | 142        |
| 3.2. Analiza uzoraka vode iz fabrike kartona IC metodom                          | 144        |
| 3.2.1. Analiza anjona neorganskih soli   | 144        |
| 3.2.2. Analiza anjona organskih kiselina   | 145        |
| 3.2.3. Analiza jonskih vrsta u otpadnoj vodi<br>pri promeni proizvodnog programa | 146        |
| <b>V ZAKLJUČAK</b>   | <b>147</b> |
| <b>VI LITERATURA</b>   | <b>150</b> |
| <b>VII PRILOZI</b>   |            |
| Prilog 1: Spisak korišćenih skraćenica   | 160        |
| Prilog 2: Rečnik pojmova   | 162        |
| Prilog 3: Rezultati ispitivanja otpadnih voda u fabrici Umka                     | 167        |
| Prilog 4: Spisak slika   | 170        |
| Prilog 5: Spisak tabela  | 173        |
| Prilog 6: Biografski podaci o kandidatu  | 175        |







Savremeno društvo karakteriše intenzivna industrijalizacija i urbanizacija, što ima za posledicu sve obimnije iscrpljivanje prirodnih resursa i sve pogubnije ugrožavanje životne sredine. U svetlu globalne nestašice prirodnih resursa, posebno mesto pripada racionalizaciji potrošnje i održanju kvaliteta vode.

Od svih ljudskih delatnosti, industrija danas predstavlja najvećeg potrošača energenata i zagađivača prirodnih resursa – vode, vazduha i zemljišta. U tom svetlu sagledava se i industrija celuloze i papira, koju karakteriše obimna potrošnja i zagađenje vode [1]. Iako potrošnja vode varira u zavisnosti od tehnološkog procesa, stanja opreme i stepena ponovne upotrebe vode i recirkulacije, prosečna vrednost specifične potrošnje sveže vode iznosi oko 60 m<sup>3</sup>/t [2, 3]. Po ovoj vrednosti se celulozno-papirna industrija svrstava u sam vrh potrošača sveže vode, uz činjenicu da su otpadne vode koje nastaju u toj industriji visokog stepena zagađenja [4].

U skladu s principima održivog razvoja, industrija celuloze i papira mora da se suoči sa potrebama svetskog tržišta i sa strogom zakonskom regulativom o zaštiti životne sredine. Industrija celuloze i papira je sama po sebi jedan od najvećih potrošača i zagađivača prirodnih resursa, posebno vode. Sa druge strane, osnovni cilj celulozno-papirne industrije je da obezbedi postojan i visok kvalitet proizvoda koji je konkurentan na tržištu. Racionalizacija potrošnje sirovina, vode, energije i hemikalija, uz minimalne negativne uticaje na životnu sredinu, u tom svetlu ima pun smisao. Primenom mera koje povećavaju stepen iskorišćenja sirovina i pomoćnih sredstava, smanjuju se ukupni troškovi, čime se povećava ekonomičnost proizvodnje [1].

U postrojenjima za proizvodnju papira teži se ponovnoj upotrebi i recirkulaciji vode koja je već upotrebljena u proizvodnom procesu. Međutim, stalnim kruženjem upotrebljene vode i svakim novim ciklusom ponovne upotrebe, u procesnoj vodi dolazi do porasta sadržaja organskih i neorganskih rastvorenih i suspendovanih materija, do porasta temperature vode, razvoja mikroorganizama u sistemu, pojave korozije i neprijatnih mirisa i nastanka biološkog mulja koji se taloži na opremi [5, 6]. Ponovna upotreba vode, s tog aspekta, mora da bude kvalitetno vođena, kontrolisana i optimizovana. Zahtevi proizvodnje moraju da budu u harmoniji sa zahtevima zaštite životne sredine.

Sistematsko praćenje kvaliteta vode predstavlja prioritetan zadatak u rešavanju operativnih problema vezanih za povećanje stepena zagađenosti procesne vode unutar proizvodnog sistema. Analiza vode i kontrola njenog kvaliteta daju polazne podatke potrebne za sprovođenje tehničko-tehnoloških mera racionalizacije potrošnje vode i povećanja efikasnosti proizvodnje [7]. Upravo je zato kontrola kvaliteta vode u industriji papira važan zadatak analitičke hemije koji se može ostvariti primenom njenih savremenih metoda. Rezultati ovog istraživanja treba da ukažu na mogućnost primene jonske hromatografije kao savremene analitičke tehnike za praćenje sadržaja jona (posebno jona neorganskih soli i isparljivih organskih kiselina) u cilju procene efekata zatvaranja kružnog toka vode pri proizvodnji papira.

### **Predmet i cilj rada**

Predmet istraživanja ove disertacije jeste ispitivanje mogućnosti primene metode jonske hromatografije, IC, za analizu i kontrolu specifičnih jonskih vrsta u procesnim vodama pri proizvodnji papira. Koncentracije anjona neorganskih kiselina u procesnoj vodi, kao i sadržaj isparljivih organskih kiselina koje su produkt metabolizma mikroorganizama prisutnih u vodama kružnog toka, prate se sa aspekta kvaliteta papira i efikasnosti proizvodnje. Rastvorene i koloidne materije u procesnim vodama, kao i isparljive organske kiseline, uzrokuju brojne operativne probleme unutar proizvodnog sistema (korozija, rast populacije mikroorganizama, pojava sluzi i neprijatnih mirisa, otežana i promenljiva retenzija, zastoji u radu, nečistoće u papiru i sl.), što smanjuje efikasnost proizvodnje.

Osnovni motiv istraživanja bio je da se ispita i predloži optimalan postupak za kontinualno praćenje sadržaja jonskih vrsta u kružnom toku vode u proizvodnji papira. U fabrikama papira prate se samo neki od parametara kvaliteta vode - temperatura, pH-vrednost, elektroprovodljivost, sadržaj suspendovanih materija i sadržaj kiseonika. Međutim, još uvek nije razvijena pouzdana, visoko osetljiva metoda za određivanje sadržaja specifičnih jonskih vrsta sa ometajućim dejstvom (hloridi, fluoridi, sulfati, nitrati, fosfati, joni isparljivih organskih kiselina itd.). Praćenje ukupnog sadržaja svih jonskih vrsta može se vršiti indirektno - merenjem elektroprovodljivosti, čime se ne dobija nikakav uvid u sastav vode u pogledu jonskih nečistoća.

### **Faze istraživanja**

Istraživanja u okviru ove disertacije izvršena su u četiri faze.

**Prva faza** je obuhvatila snimanje postojećeg stanja sistema kruženja vode u stabilnim tehnološkim uslovima izabranog proizvodnog sistema (model: Fabrika kartona Umka).



**Drugu fazu** je predstavljala kvantitativna i kvalitativna analiza tokova vode sa posebnim osvrtom na sadržaj štetnih jonskih vrsta i isparljivih organskih kiselina. U ovoj fazi je izvršena identifikacija i označavanje kritičnih lokacija za kontrolu kvaliteta vode u proizvodnom sistemu.

**Treću fazu** je predstavljalo uzorkovanje vode na izabranim lokacijama pri promenljivim uslovima proizvodnje (u odnosu na izbor sirovine, promenu stepena recirkulacije vode, doziranje hemikalija i sl.). Pojedini parametri vode (pH vrednost, elektroprovodljivost i sadržaj kiseonika) određivani su na licu mesta, dok se sadržaj specifičnih jonskih vrsta i isparljivih organskih kiselina određivao metodom jonske hromatografije u specijalizovanoj laboratoriji.

**Četvrtu, poslednju fazu** je činila analiza dobijenih rezultata koji su imali za cilj da ukažu na relevantnost IC metode za proučavanje efekata zatvaranja kružnog toka vode. Na taj način bi se utvrdila mogućnost posredne primene IC metode u cilju racionalnog korišćenja vode, sirovina i energije (bez uticaja na kvalitet krajnjeg proizvoda), što bi dovelo do postizanja višeg nivoa sveukupne efikasnosti proizvodnje i energetske efikasnosti.

### **Očekivani doprinos doktorske disertacije**

Eksperimentalna i teorijska istraživanja u okviru izrade doktorske disertacije treba da doprinesu sagledavanju stanja kvaliteta procesnih i otpadnih voda industrije papira, kao i utvrđivanju optimalnog stepena zatvaranja krugotoka vode sa aspekta kvaliteta proizvoda i efikasnosti proizvodnje. Rezultati istraživanja treba da ukažu na mogućnost primene IC metode kao savremene analitičke tehnike za praćenje sadržaja jona (posebno jona neorganskih soli i isparljivih organskih kiselina) u cilju procene efekata zatvaranja kružnog toka vode pri proizvodnji papira.

Rezultati istraživanja bi trebali da daju smernice za izbor i ugradnju savremenih sistema za direktno i *on-line* praćenje specifičnih parametara vode i unapređenje proizvodnog procesa. U tom smislu disertacija bi predstavljala značajan doprinos u oblasti analitičke hemije i oblasti tehnologija koje se razvijaju i primenjuju u proizvodnji papira.

U radu je kao model konkretnih ispitivanja kvaliteta vode izabrana Fabrika kartona UMKA. Analiza procesne vode i kontrola njenog kvaliteta vršeni su na izabranim kontrolnim pozicijama proizvodnog procesa, u uslovima komercijalne eksploatacije karton mašine. Neke vrednosti merenih veličina preuzete su sa ranije sprovedenih merenja (iz fabričke dokumentacije), dok su se ostali parametri ispitivali na licu mesta, ili kasnije u laboratoriji. Obrada dobijenih rezultata i poređenje sa teorijskim vrednostima, vršeni su u skladu sa dostupnom domaćom i inostranom literaturom iz oblasti celulozno – papirne industrije i standarda iz oblasti zaštite životne sredine.





Naučne metode predviđene za karakterizaciju i ispitivanje procesnih voda u proizvodnji papira obuhvataju teorijska i eksperimentalna proučavanja fizičko-hemijskih procesa u vodi koji se odvijaju pri proizvodnji papira. Za ispitivanje osnovnih fizičko-hemijskih parametara vode, uključujući i određivanje sadržaja specifičnih jonskih vrsta, primenjene su metoda jonske hromatografije i elektroanalitičke metode.

Metoda jonske hromatografije razvijena je i primenjena za analizu i određivanje anjona neorganskih soli (hlorida, fluorida, sulfata, nitrata i fosfata) i jona isparljivih organskih kiselina (mravlje, mlečne, sirćetne, buterne i glikolne). Elektroanalitičke metode korišćene su za *on-line* merenja pH vrednosti (potenciometrija), elektroprovodljivosti (konduktometrija) i merenje sadržaja rastvorenog kiseonika (potenciometrija).

### **Organizacija doktorske disertacije**

Disertacija obuhvata uvodne napomene, teorijski i eksperimentalni deo (uključujući preliminarne teze, metodologiju rada i rezultate prethodnih istraživanja), zatim rezultate istraživanja i diskusiju rezultata, zaključak, spisak korišćene literature i priloge.

U Teorijskom delu rada dat je pregled dosadašnjih sistematizovanih saznanja koja su publikovana poslednjih godina u domaćoj i inostranoj literaturi. Teorijski deo sadrži pregled najvažnijih literaturnih podataka vezanih za praktična iskustva dobijena u fabrikama celuloze i papira, naučno-istraživačkim i projektnim institutima, kod proizvođača opreme i uređaja za prečišćavanje vode. Neka od stečenih saznanja već su primenjena u celulozno-papirnoj industriji, dok su druga tek u fazi preliminarnih ispitivanja.

U Eksperimentalnom delu rada dat je opis korišćenih mernih metoda i načina ispitivanja kvaliteta vode, a dat je i opis hromatografskog sistema koji je korišćen u istraživanju. U poglavlju Rezultati i diskusija rezultata predstavljeni su najvažniji rezultati istraživanja, kao i mogućnosti primene IC metode u određivanju ispitivanih jonskih vrsta u procesnoj vodi. Rezultati su predstavljeni tabelarno ili grafički. Dati su i predlozi za primenu utvrđene IC metode u praksi u cilju racionalizacije potrošnje i unapređenja kvaliteta vode.

Na kraju rada iznet je zaključak, a dat je i spisak korišćene literature i prilogi.



## II-1. VODA U PROIZVODNJI PAPIRA

U proizvodnji papira osnovnu sirovinu čine celulozna vlakna (primarna i sekundarna) i punioci. Pomoćne sirovine predstavljaju voda i različite hemikalije, dok se kao energenti uglavnom koriste organska goriva - nafta, mazut i zemni gas. Sve navedene sirovine, izuzev sekundarnih (recikliranih) vlakana su prirodni resursi, tako da se njihovom eksploatacijom direktno ili indirektno utiče na životnu sredinu. Dok se celuloza dobijena iz drveta može smatrati obnovljivom sirovinom, izvori sveže vode su ograničeni.

Naizgled velika ukupna zapremina vode na Zemlji od 1,4 milijardi km<sup>3</sup>, mora se uzeti sa rezervom, obzirom na to da je raspoloživost upotrebljive, uglavnom slatke vode, ipak ograničena. Jedno od osnovnih načela u svim razvijenim društvima je zaštita voda kao dragocenog prirodnog dobra. Po tom načelu, ni jedno industrijsko postrojenje ne sme svojom aktivnošću da narušava kvalitet vode. Razvoj ljudskog društva mora biti usklađen sa opšteprihvaćenim principima održivog razvoja. To znači da generacija koja trenutno živi na Zemlji mora da ostavi budućim naraštajima relativno očuvanu i nenarušenu prirodu, sačuvane prirodne resurse zemljišta, vode i vazduha.

Savremena industrijska proizvodnja, kao neophodan preduslov opstanka i razvoja čovečanstva, mora biti usklađena sa ekološkim zahtevima. Stoga se danas, u svim segmentima ljudske delatnosti teži maksimalnoj racionalizaciji potrošnje vode i drugih prirodnih resursa. Pri tome, naravno, najveću odgovornost imaju one industrijske grane koje su i najveći potrošači i zagađivači vode, a među njima svakako i industrija papira.

Istorijski posmatrano, celulozno–papirna industrija je gotovo uvek bila smeštena nadomak vodenih resursa, najčešće velikih rečnih tokova. Obično su se reke koristile za transport sirovina i proizvoda, za snabdevanje vodom za potrebe tehnološkog postupka, kao i radi proizvodnje pare i energije neophodne za dobijanje celuloznih vlakana. I danas industrija celuloze i papira koristi prirodne vodne resurse za snabdevanje vodom i ispuštanje otpadnih voda. Većina fabrika za proizvodnju papira (sa ili bez integrisanog postrojenja za proizvodnju celuloze), nalazi se u neposrednoj blizini prirodnih vodenih resursa. Time je obezbeđeno pouzdano snabdevanje postrojenja svežom vodom, ali i ispuštanje otpadnih voda u skladu sa lokalnom zakonskom regulativom.

Vodeni tokovi se i dalje kao najisplativiji koriste za transport sirovina i gotovih proizvoda. Sa porastom potrošnje papira i kartona, postrojenja povećavaju proizvodne kapacitete, tako da se razvijaju blizu izvora sirovina. Globalno tržište celuloze, kao i povećana upotreba starog papira kao izvora celuloznih vlakana, lociraju proizvodnju u naseljena mesta, što znatno otežava snabdevanje vodom i ispuštanje otpadnih tokova.



Na slici II-1 predstavljeno je postrojenje za proizvodnju drvenjače i papira u Nemačkoj, koje se nalazi nadomak vodnog resursa [8]. Na slici se može uočiti da se neposredno pored fabrike nalazi i postrojenje za prečišćavanje otpadnih voda, zelene površine, poljane i stambeni objekti, što ukazuje na činjenicu da okolina fabrike nije ugrožena proizvodnim procesom.



**Slika II-1.** Postrojenje za proizvodnju drvenjače i papira u Nemačkoj [8]

Potrošnja i značaj vode u proizvodnji papira su toliko veliki, da se voda u ovoj grani industrije često naziva i drugom sirovinom (posle celuloznih vlakana). U proizvodnji papira voda predstavlja osnovni medijum koji se koristi za pripremu vlaknaste suspenzije, jer ona omogućava bubrenje celuloznih vlakana i stvaranje veza između vlakana. Pored toga, voda se koristi i kao rastvarač za pomoćna sredstva koja se dodaju papiru. U postrojenjima za proizvodnju papira, voda se koristi kao medijum za prenošenje celuloznih vlakana od mesta pripreme vlaknaste suspenzije, preko različitih uređaja za prečišćavanje, do papir mašine na kojoj se vrši formiranje trake papira.

Ukoliko se kao sirovina za dobijanje papira i kartona koristi komercijalna celuloza, proizvodni postupak zahteva znatno manju zapreminu vode. U tom slučaju, voda se troši uglavnom za pripremu mase - dispergovanje celuloznih vlakana u vodi, za šta se sve češće koristi već upotrebljena (reciklirana) voda. Na papir mašini se vodena suspenzija vlakana, koja sadrži oko 1 % suspendovanih čvrstih materija, izliva na sito i formira papirni list. Da bi se od ove retke suspenzije dobio papirni list suvoće oko 92 %, neophodno je da se operacijama

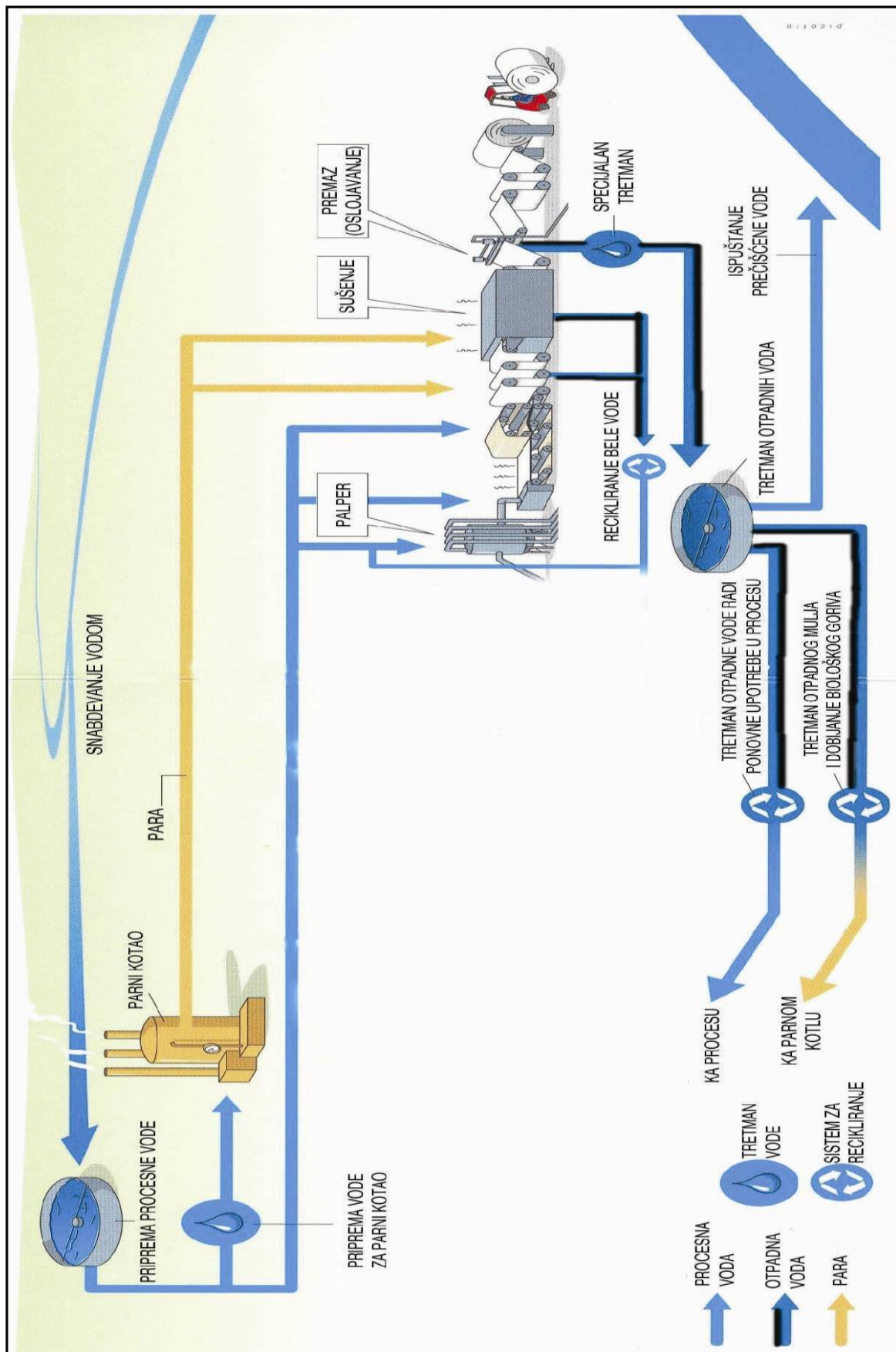
ceđenja, presovanja i sušenja iz vlaknaste suspenzije ukloni oko 90 % vode. Iz ovoga se može zaključiti da je voda prisutna u gotovo svim fazama procesa proizvodnje papira.

Samo u zemljama Evropske Unije, tokom proizvodnje celuloze i papira, dnevno se potroši preko 8 miliona m<sup>3</sup> vode, a približno toliko nastane otpadne vode koja se nakon tretmana ispušta u vodoprijemnike [9]. To praktično znači da je celulozno-papirna industrija jedan od najvećih industrijskih potrošača sveže vode i proizvođač otpadnih voda. Evropska direktiva o zaštiti životne sredine obavezuje proizvođače da smanje zapreminu otpadnih voda i povećaju efikasnost sistema za prečišćavanje. U tom smislu, ideal svih proizvođača celuloze i papira predstavlja proizvodnja sa potpuno zatvorenim kružnim tokovima vode (eng. *zero liquid effluent*).

U cilju racionalnije potrošnje vode, razvijene su metode i tehnike za zatvaranje tokova vode, što uslovljava dalja smanjenja zapremine otpadnih voda. Danas ne postoji ni jedno postrojenje za proizvodnju celuloze koje neprekidno radi, a da pri tome potpuno ne recirkuliše kompletan tok otpadnih voda iz pogona za beljenje [9]. Svega jedno postrojenje za proizvodnju celuloze hemijsko-termomehaničkim postupkom, baziranim na natrijum sulfitnom postupku i nekolicina proizvođača talas kartona i testlajnera koji koriste reciklirana vlakna, uspeali su da ostvare potpuno zatvoren kružni tok voda [10, 11]. U navedenim postrojenjima nema ispuštanja otpadnih voda (eng. *zero effluents to water*). Celokupna zapremina sveže vode koja se uvodi u sistem (oko 1,5 m<sup>3</sup>/t), troši se za nadoknadu vode koja ispari u sušnom delu papir mašine [12].

Na slici II-2 šematski je prikazan sistem kruženja vode unutar jednog savremenog postrojenja za proizvodnju papira [13]. Na ovom primeru se mogu uočiti glavne pozicije na kojima se primenjuje recirkulacija vode. Neophodan uslov za ponovnu upotrebu i recirkulaciju vode (tj. zatvaranje kružnih tokova) predstavlja integrisanje efikasnih uređaja za prečišćavanje vode i izdvajanje korisnih supstanci, prvenstveno celulozних vlakana i punilaca [14].





Slika II-2. Šematski prikaz kruženja vode u postrojenju za proizvodnju papira [13]



## 1.1. KRUŽENJE VODE U PROIZVODNJI PAPIRA

Zapremina vode koju zahteva proizvodnja papira zavisi od karakteristika procesa, raspoloživosti sveže vode, efikasnosti faza odvodnjavanja papirne suspenzije i sušenja papirne trake, od vrste proizvedenog papira i ograničenja za ispuštanje otpadnih voda. Vrednosti potrošnje sveže vode i ukupne zapremine otpadnih voda praktično su identične. Razlika je posledica isparavanja vode u sušnom delu papir mašine, gde nepovratno ispari u atmosferu oko  $1,5 \text{ m}^3$  vode po toni proizvoda. Gubitak vode iz sistema nadoknađuje se ubacivanjem iste zapremine sveže vode. U pojedinim fabrikama, vrednosti specifične potrošnje vode uključuju i vodu koja se troši za hlađenje. Rashladna voda se u većini fabrika prečišćava nezavisno i ne ulazi u vrednost ukupne zapremine otpadnih voda [9].

Hronološkim praćenjem potrošnje vode u celulozno-papirnoj industriji Nemačke, došlo se do sledećih pokazatelja. Za proizvodnju jedne tone papira iz drveta (sa integrisanim postupkom za dobijanje celuloznih vlakana) u Nemačkoj je 1950. godine u proseku bilo potrebno ukupno oko  $250 \text{ m}^3$  vode, od čega je samo  $83 \text{ m}^3$  ponovno korišćeno posredstvom internog kružnog toka vode [15, 16]. Preostala potreba za vodom ( $167 \text{ m}^3/\text{t}$ ) obezbeđivana je crpljenjem sveže vode. U 1992. godini je ukupna potrebna zapremina vode po toni proizvedenog papira smanjena na  $200 \text{ m}^3$  i u sistem je uvođeno svega  $20 \text{ m}^3/\text{t}$  sveže vode. Pri tome je zapremina od čitavih  $180 \text{ m}^3$  vode (90 %) višestruko korišćena u okviru primarnog, sekundarnog i tercijarnog kružnog toka vode.

Još jedan primer dobijen je hronološkim praćenjem potrošnje sveže vode u fabrici papira unutar Evropske Unije. Ova fabrika je tokom godina uvela i intenzivirala preradu recikliranih vlakana. Rezultati praćenja specifične potrošnje i stepena zagađenja vode, kao i nekih ekonomskih pokazatelja proizvodnje prikazani su u tabeli II-1.

**Tabela II-1.** Promene specifične potrošnje vode i stepena zagađenja okoline u jednom evropskom postrojenju za proizvodnju papira od 1950. do 2003. godine [15]

| Godina | Proizvodnja papira (t/dan) | Potrošnja sveže vode ( $\text{m}^3/\text{dan}$ ) | Specifična potrošnja sveže vode ( $\text{m}^3/\text{t}$ ) | Preostalo zagađenje vode koja se ispušta u reku (t/dan) |      | Čvrst otpad koji se odlaže na deponiju (t/dan) | Efikasnost - iskorišćenje sirovine (%) | Upotreba recikliranog papira (t/dan) |
|--------|----------------------------|--|---|---|------|--|--|--------------------------------------|
|        |                            |  |   | USM*  | BPK* |  |  |                                      |
| 1950.  | 100                        | 10.000   | 100   | 6,5   | 0,8  | 0  | 93                                     | 0                                    |
| 1960.  | 150                        | 7.500  | 50  | 0,33  | 0,66 | 3  | 97                                     | 0                                    |
| 1970.  | 400                        | 10.000   | 25  | 0,34  | 0,5  | 24   | 94                                     | 200                                  |
| 1980.  | 500                        | 2.500  | 5   | 0,43  | 0,34 | 35   | 94                                     | 530                                  |
| 1990.  | 1.000                      | 3.000  | 3   | 0,19  | 0,22 | 50   | 95                                     | 1.130                                |
| 2003.  | 1.200                      | 2.400  | 2   | 0,1   | 0,1  | 15   | 99                                     | 1.430                                |

\*USM – ukupna suva materija, \*BPK – biohemijska potrošnja kiseonika



Iz navedenog primera se zapaža kontinualno povećanje proizvodnih kapaciteta, prelazak sa upotrebe 100 % primarnih vlakana kao sirovine na 100 % recikliranih vlakana (starog papira), zatim smanjenje specifične potrošnje vode i smanjenje sadržaja zagađujućih materija u otpadnim vodama. Intenziviranje upotrebe recikliranih vlakana i povećanje stepena iskorišćenja sirovina, predstavljaju ideal za sva postrojenja koja teže ekonomičnoj proizvodnji.

Savremena postrojenja za proizvodnju papira u zemljama Evropske unije, prosečno troše 2–25 m<sup>3</sup> sveže vode po toni proizvoda [9]. Specifična potrošnja sveže vode uglavnom zavisi od vrste papira, što je i prikazano u tabeli II-2. Vrednosti koje su date u tabeli II-2 predstavljaju normativnu potrošnju sveže vode za pojedine vrste papira.

**Tabela II-2.** Specifična potrošnja vode pri proizvodnji različitih vrsta papira [9, 17]

| VRSTA PAPIRA  | POTROŠNJA VODE (m <sup>3</sup> /t) |
|---|------------------------------------|
| Novinski papir  | 8 – 13                             |
| Nepremazni fini papiri  | 5 – 12                             |
| Premazni fini papiri  | 5 – 15                             |
| Papiri sa laganim premazom (LWC)  | 10 – 15                            |
| Superkalandrirani papiri (SC)   | 10 – 15                            |
| Talasasta lepenka (višeslojni karton za složive kutije) – primarna vlakna | 8 – 15                             |
| Fluting – primarna vlakna   | 4 – 10                             |
| Tisju papiri (veće gramature ili nižeg kvaliteta – primarna vlakna)       | 10 – 15                            |
| Tisju papiri (manje gramature ili višeg kvaliteta – primarna vlakna)      | 15 – 25                            |

Uporedni podaci za ispuštanje otpadnih voda pojedinih postrojenja pokazuju izvesna odstupanja u poređenju sa vrednostima specifične potrošnje. Mogući razlog je razlika u definisanju voda koje ulaze u konačnu vrednost ukupne potrošnje sveže vode. Opšte je pravilo da papiri male gramature zahtevaju korišćenje više sveže vode po toni proizvoda nego teže vrste papira.

### 1.1.1. *Upotreba i recirkulacija vode*

U postrojenjima za proizvodnju papira teži se smanjenju potrošnje sveže vode i minimizaciji nastanka otpadnih voda. Pri proizvodnji papira voda se koristi za različite potrebe – u različitim pogonima proizvodnog sistema. Nakon primene procesne vode za prvobitnu namenu, u vodu dospevaju različite primese, čija priroda i sadržaj određuju mogućnost ponovne upotrebe ili recirkulacije vode.

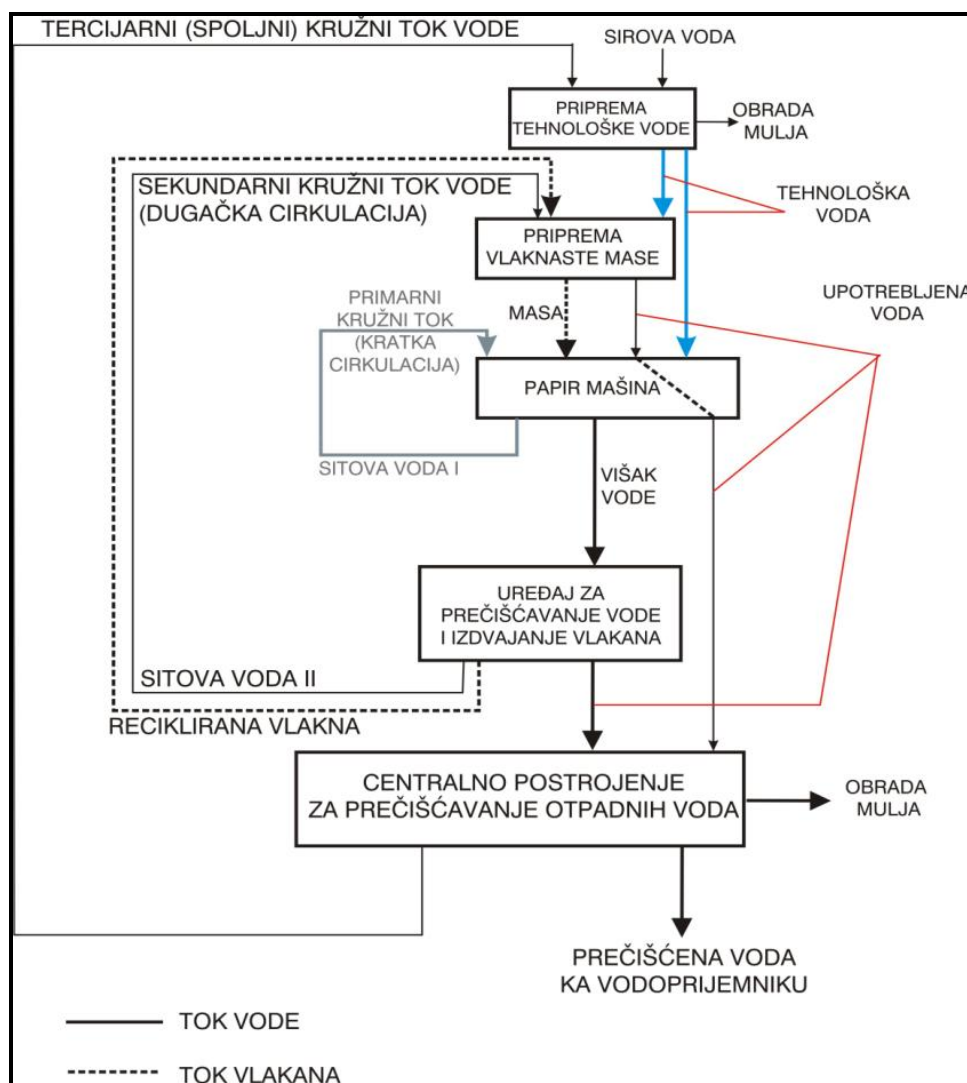
Ponovna upotreba predstavlja ponovno korišćenje već upotrebene vode za procese (ili operacije) u kojima se zahteva niži kvalitet vode nego što je ima upotrebena voda. Pri ponovnoj upotrebi, jednom iskorišćena voda se bez



tretmana ponovo koristi u nekom drugom procesu, za koji je zadovoljavajući i niži kvalitet vode. Pri ponovnoj upotrebi, tokom kruženja vode u povratnom toku, dodaje se znatno manje sveže vode nego što bi to bilo u slučaju da nema ponovne upotrebe [18].

Kod recirkulacije vode princip je sličan, samo što se u povratni tok vode integriše i sistem ili uređaj za prečišćavanje vode, koji omogućava održavanje relativno konstantnog kvaliteta vode koja kruži. Na taj način se pogon snabdeva vodom relativno konstantnog kvaliteta, a u sistem kruženja vode se dodaju minimalne količine sveže vode. Voda kruži u sistemu, a uređaj za prečišćavanje predstavlja “bubreg” celog sistema.

U pogonima za proizvodnju papira u kojima je postignut visok stepen recirkulacije i ponovne upotrebe vode, odvija se neprekidno kruženje vode kroz primarni, sekundarni i tercijarni kružni tok. Šema kružnih tokova vode data je na slici II-3.



**Slika II-3.** Pojednostavljena šema tokova vode i vlakana u postrojenju za proizvodnju papira [9]





Voda u primarnom kružnom toku (kratka cirkulacija), potiče od ceđenja papirne suspenzije kroz sito papir mašine i sadrži vlakanca celuloze, sitne čestice (manje od 75 mikrona) i punioce. Ova voda, poznata i pod imenom *sitova voda I*, vraća se u proces i koristi za razblaživanje papirne suspenzije na ulasku u papir mašinu. Ceđenjem kroz sito uklanja se oko 98 % vode iz vlaknaste suspenzije, pa je potrebno da se primarni kružni tok projektuje tako da bude maksimalno zatvoren.

Sekundarni kružni tok (dugačka cirkulacija) čini višak vode iz primarnog kružnog toka, zatim voda izdvojena iz papirne suspenzije usisavanjem, voda izdvojena na presama, kao i voda za pranje sita. Ove vode sadrže mali udeo vlakanca celuloze i punilaca i nazivaju se jednim imenom *sitova voda II* i obično se kao zbirna voda prečišćavaju sedimentacijom, flotacijom ili na filterskoj jedinici u obliku bubnja ili diska. S obzirom na to da se u pomenutom uređaju vrši izdvajanje vlakanca iz vode, uređaj se naziva i hvatač vlakana. Voda koja se prečisti u ovakvom uređaju je bistra, pa se često naziva i izbistrena voda.

Tercijarni kružni tok vode sadrži višak vode iz sekundarnog kružnog toka i iskorišćenu vodu koja se ne može ponovo upotrebiti. Voda tercijarnog kružnog toka prečišćava se na centralnom postrojenju za prečišćavanje otpadnih voda. Prečišćena voda se delimično vraća u proces - u sistem za pripremu tehnološke vode. Pri tome, stepen recirkulacije vode zavisi od zahteva u pogledu kvaliteta krajnjeg proizvoda i zakonskih normi koje se odnose na ispuštanje otpadnih voda.

Postepena akumulacija suspendovanih i rastvorenih materija u zatvorenom sistemu vode, može prouzrokovati visoke koncentracije primesa koje predstavljaju nepoželjne (zagađujuće) materije u vodi [19]. To zahteva ugradnju efikasnih sistema za kontinualno prečišćavanje vode. Brojna postrojenja primenjuju sisteme konačnog tretmana otpadnih voda za potrebe internog prečišćavanja vode. Primenom navedene koncepcije, deo otpadne vode prečišćava se na postrojenju za biološku obradu, a prečišćena voda se ponovo koristi u proizvodnji. Na ovaj način, u kružni tok vode uključeno je i postrojenje za biološku ili mehaničko-biološku obradu, kojim se postiže smanjenje zagađenja vode organskim materijama [20]. Osnovni cilj je da se prečisti samo deo otpadnih voda koji sadrži najviše organskih materija. Za to su potrebna postrojenja manjih dimenzija, manja investiciona ulaganja i manji troškovi održavanja. Ovakav koncept uključivanja bioloških procesa u interni kružni tok voda ekonomski je opravdan. Za sada, međutim, preovlađuju uređaji koji rade na principu fizičko-hemijskog prečišćavanja.

U zavisnosti od prirode primese, tj. nečistoća koje je potrebno ukloniti, u sistem kruženja vode se može uključiti jedan od navedenih postupaka prečišćavanja [21]:

- totalna dejonizacija metodama jonske izmene ili reversne osmoze;



- taloženje u cilju uklanjanja suspendovanih materija ili čestica koje nastaju degradacijom različitih materijala ili
- filtracija za uklanjanje oksidne prašine i nastalih taloga.

Kada sadržaj zagađujućih materija u vodi koja recirkuliše nije visok, prečišćava se samo deo voda u sistemu (5 – 50 %). Jedinjenja koja izazivaju alkalitet i tvrdoću izdvajaju se taloženjem, dok se atmosferska prašina u vodi od hlađenja prečišćava filtracijom. Neorganski koagulanti se ne smeju koristiti za navedene procese prečišćavanja, jer povećavaju sadržaj anjona, čime se povećava sadržaj tzv. anjonskog đubreta. Umesto njih se koriste različiti polielektroliti (prosedium i sl.).

U cilju smanjenja negativnih uticaja povećanja sadržaja zagađujućih materija u vodama kružnog toka, predlaže se nekoliko mera:

- za svaku vodu koja recirkuliše potrebno je kontrolisati sadržaj organskih i neorganskih rastvorenih i suspendovanih materija i koloida; kvalitet vode, a posebno tvrdoća, pH vrednost i temperatura moraju biti kompatibilni sa procesnom opremom koja se koristi; poželjno je za svaki proces definisati zahtevani kvalitet vode;
- značajno poboljšanje kvaliteta vode ostvaruje se povećanjem udela čiste celulozne sirovine u ukupnoj sirovini (preko 30 %, umesto uobičajenih 2–4 %), čime se smanjuje unošenje različitih zagađujućih supstanci iz starog papira;
- smanjenje doziranja hemikalija koje se dodaju papiru takođe pozitivno utiče na kvalitet vode; poželjno je svesti na minimum doziranje aluminijum-sulfata, polimera i skroba, kao i pomoćnih sredstava - hemikalija za pranje, dodataka protiv stvaranja mulja i biocida;
- analiza i kontrola kvaliteta vode, tj. monitoring tokova povratnih voda sa *on-line* meračima, kao i laboratorijske analize vode, predstavljaju značajnu meru za postizanje zahtevanog nivoa funkcionisanja postrojenja i kvaliteta proizvoda [22, 23];
- pomoćne supstance koje se rastvaraju u vodi, lako dospevaju u proizvod, što negativno utiče na njegov kvalitet; zahtevani kvalitet proizvoda stoga ima prioritet pri određivanju vrste i doze hemikalija koje se koriste u proizvodnji papira.

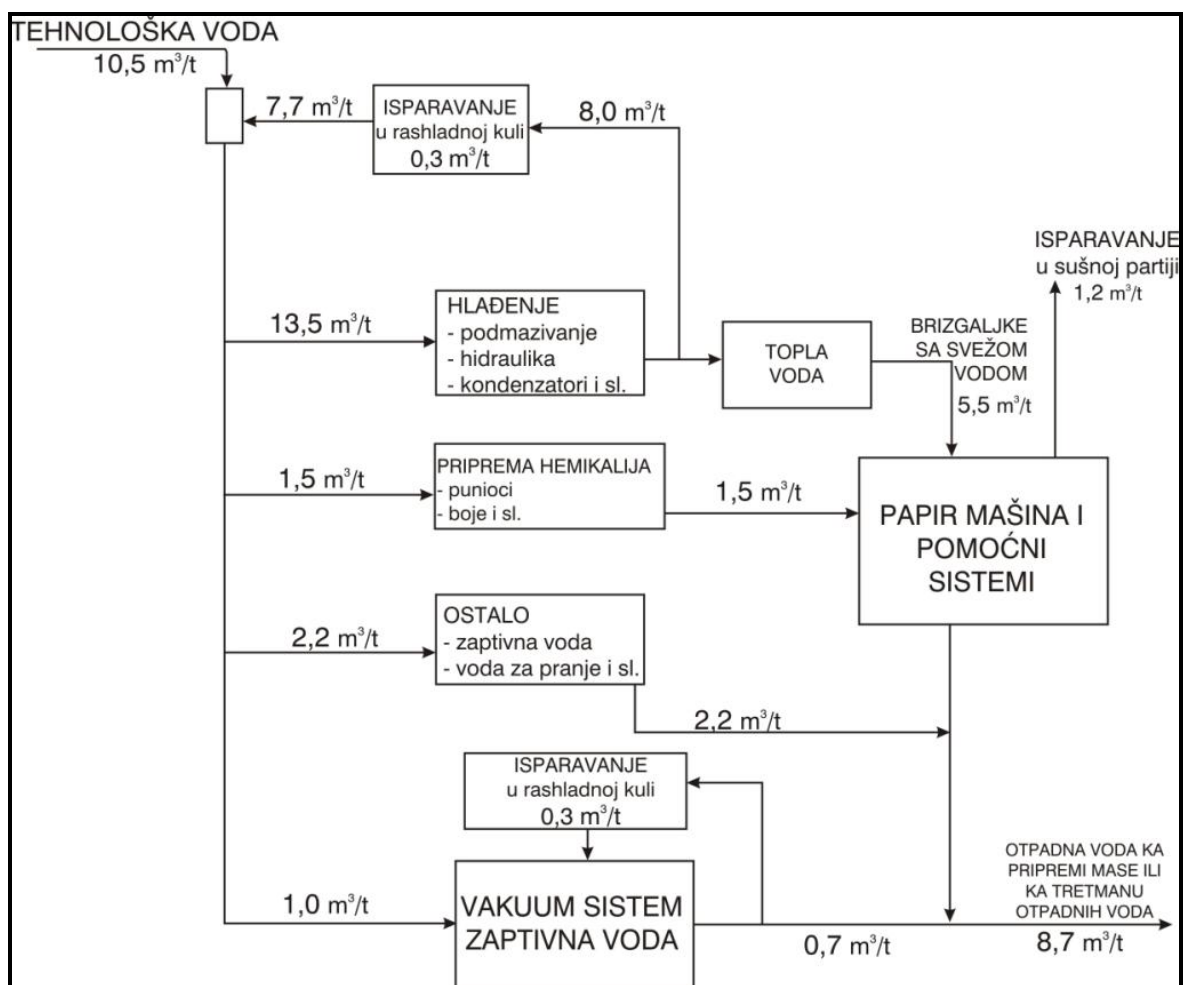
Na slici II-4 data je šema kružnog toka i materijalnog bilansa vode u savremenom postrojenju za proizvodnju papira. Ukupna potrošnja sveže vode u navedenom primeru iznosi 10,5 m<sup>3</sup>/t proizvoda. Sa slike II-4. se jasno mogu sagledati osnovni tokovi tehnološke i otpadne vode. Uobičajeno je da se tehnološka voda u proizvodnom procesu koristi kao voda za pranje sita i filca na papir mašini, što predstavlja primarnu upotrebu.

Tehnološka voda se u proizvodnji papira uglavnom koristi [9]:

- kao voda za pranje sita papir mašine, za šta se troši 5–20 m<sup>3</sup>/t;



- kao voda za zaptivanje u zaptivnim i usisnim uređajima, vakuum sistemu i prečištačima: 1–6 m<sup>3</sup>/t;
- kao rastvarač i dispergaciono sredstvo za punioce i aditive tokom pripreme rastvora: 1,5–3 m<sup>3</sup>/t;
- za neke vrste papira kao voda za podešavanje gustine u pripremi mase;
- za hlađenje procesne opreme: 3-10 m<sup>3</sup>/t; neka postrojenja ovu vodu recirkulišu ili je koriste kao tehnološku vodu; ostala postrojenja tu vodu ispuštaju zasebno, tj. nezavisno od centralnog postrojenja za prečišćavanje otpadnih voda; vode od hlađenja su uglavnom čiste i nisu uključene u vrednosti ukupne potrošnje vode;
- kao napojna voda za kotlovsko postrojenje: 2–3 m<sup>3</sup>/t; ova voda obično nije uključena u vrednosti specifične potrošnje vode postrojenja za proizvodnju papira.



**Slika II-4.** Šema kružnog toka i materijalni bilans vode u savremenom postrojenju za proizvodnju papira sa ukupnom potrošnjom vode od 10,5 m<sup>3</sup>/t proizvoda [9]

U jedinicama za pripremu mase ne postoji potreba za svežom vodom, pošto se za razvlaknjivanje sirovine koristi povratna voda bogata vlaknima. Ukoliko su na raspolaganju različite frakcije prečišćene vode, mutni filtrat se koristi u uređajima za razvlaknjivanje. Najveći deo vode sa sita koja je bogata



vlaknima i puniocima, koristi se u primarnom kružnom toku vode za podešavanje gustine suspenzije koja se izliva na papir mašinu.

Jedan deo sveže vode koristi se za rastvaranje i razređivanje hemikalija i kao voda za zaptivanje pojedinih delova opreme. Većina hemikalija se mora razblažiti svežom vodom pre ulaska u papir mašinu, jer bi u protivnom moglo doći do pogoršanja kvaliteta papira, a upotrebljene doze hemikalija morale bi da se povećaju. Za rastvaranje punilaca, ponekad je moguće zameniti svežu vodu sa izbistrenom vodom, ukoliko ne postoji rizik od anaerobne biološke razgradnje.

Voda od hlađenja recirkuliše upotrebom međuhladnjaka. Kod postrojenja koja ne vrše recirkulaciju vode za hlađenje, zahtevana zapremina sveže vode bila bi veća upravo za taj iznos vode koja se nakon jedne upotrebe ispušta kao otpadna voda od hlađenja. Stoga je pri poređenju vrednosti potrošnje vode pojedinih postrojenja, veoma važno da vrednosti uključuju iste stavke koje sačinjavaju potrošnju vode.

Voda koja cirkuliše iz vakuum pumpi nije prikazana na slici II-4. Protok ove vode iznosi oko 6–8 m<sup>3</sup>/t. Slika prikazuje samo neto iznose tokova vode (ulaz/izlaz) pri kontinualnom radu. Odstupanja od materijalnog bilansa tokova voda prilikom pokretanja proizvodnje (kada se obično troši veća zapremina vode), nisu uzeta u obzir.

Recirkulacija upotrebljene vode obezbeđuje smanjenje potrošnje sveže vode i manje hidrauličko opterećenje postrojenja za prečišćavanje otpadnih voda. Recirkulacija vode je osnovni preduslov za regeneraciju celuloznih vlakana i hemijskih aditiva koji su suspendovani ili rastvoreni u vodi. Bez primene recirkulacije, korisne materije bi se zajedno sa otpadnom vodom ispustile i nepovratno izgubile iz proizvodnog sistema. Primenom recirkulacije u proizvodnom procesu povećava se stepen iskorišćenja sirovina, hemikalija, vode i energije.

Smanjenje potrošnje vode i zapremine otpadnih voda znači uštedu pri izgradnji i eksploataciji postrojenja za pripremu tehnološke vode i prečišćavanje otpadnih voda. Najveće uštede ostvaruju se u energiji, hemikalijama i prostoru. Pri povećanju proizvodnog kapaciteta, treba imati na umu mogućnosti nadogradnje postojećih uređaja za prečišćavanje vode unutar proizvodnog sistema i na izlaznom toku iz postrojenja (eng. *end-of-pipe*) [24].

Povratna voda koja se koristi u pripremi mase i za razblaživanje vlaknaste suspenzije po pravilu ima višu temperaturu od tehnološke vode. Dodavanje toplije vode dovodi do smanjenja viskoznosti suspenzije, iz koje lakše isparava voda. Na taj način se papirna traka brže odvodnjava. Za svaki procenat vlažnosti manje, postiže se ušteda od oko 5 % u toplotnoj energiji za sušenje papirne trake.



Pored navedenih prednosti, primena recirkulacije i zatvaranje sistema kruženja vode imaju i neke nedostatke. U tabeli II-3 date su osnovne prednosti i nedostaci primene recirkulacije vode u proizvodnji papira.

**Tabela II-3.** Prednosti i nedostaci recirkulacije vode u proizvodnji papira [9]

| Prednosti   | Nedostaci  |
|---|--|
| <ul style="list-style-type: none"> <li>• Smanjenje specifične potrošnje vode</li> <li>• Smanjenje zapremine vode koja se prečišćava na postrojenju za pripremu procesne vode, a time i smanjenje troškova pripreme vode</li> <li>• Poboľšano taloženje rastvorenih materija u papirnoj traci (retencija)</li> <li>• Smanjena potreba za energijom za zagrevanje i prepumpavanje</li> <li>• Bolje karakteristike odvođenja vode na situ, što dovodi do ušteda u energiji pri sušenju</li> <li>• Manji investicioni troškovi za redukovanu opremu</li> <li>• Ušteda sirovina zahvaljujući manjim gubicima vlakana i punilaca</li> <li>• Veći stepen efikasnosti postrojenja za tretman otpadnih voda</li> <li>• Smanjenje ukupne zapremine otpadnih voda koje se ispuštaju u vodoprijemnike</li> <li>• Povećanje proizvodnje bez ograničenja u odnosu na kapacitet sistema za prečišćavanje otpadnih voda</li> <li>• Povećanje temperature procesne vode (pozitivan efekat na odvodnjavanje papirne trake na situ)</li> </ul> | <ul style="list-style-type: none"> <li>• Povećanje koncentracije rastvorenih materija - organskih i neorganskih koloida i jona u vodi</li> <li>• Povećanje sadržaja suspendovanih materija u vodi</li> <li>• Rizik od stvaranja sluzavih muljnih naslaga, što stvara opasnost od kidanja trake papira</li> <li>• Rizik od narušavanja kvaliteta krajnjeg proizvoda, npr. svojstava koja se odnose na belinu, čvrstoću i poroznost papira</li> <li>• Povećanje potrošnje pomoćnih sredstava i aditiva u proizvodnji</li> <li>• Opasnost od korozije i taloženja kamenca</li> <li>• Povećana opasnost od zapušavanja opreme, blokade pumpi, mlaznica na tuševima, sita i filcane trake</li> <li>• Povećanje temperature procesne vode</li> <li>• Problemi kontrole higijene za tisju papir, ambalažni papir za prehrambene proizvode i papir za medicinske potrebe</li> <li>• Složenije odvijanje proizvodnog procesa</li> </ul> |



## 1.2. KVALITET VODE

Voda koja se koristi za potrebe industrije kao tehnološka voda mora biti tačno definisanog kvaliteta koji je u nekim slučajevima i strogo propisan (voda za napajanje parnih kotlova, voda za farmaceutsku industriju...). Danas se retko mogu naći prirodna izvorišta sa dovoljnim količinama vode koja se bez ikakve prethodne obrade može neposredno koristiti za industrijske potrebe. Za ocenu kvaliteta vode vrši se analiza njenih fizičkih, hemijskih i mikrobioloških svojstava. Rezultati analize vode izražavaju se vrednostima specifičnih parametara.

Voda se za potrebe industrije najčešće zahvata direktno iz prirodnog vodnog resursa – reke, jezera ili podzemne izdani. Kako kvalitet sirove vode uglavnom ne odgovara specifičnim potrebama industrije, zahtevani kvalitet vode ostvaruje se primenom mehaničkih, hemijskih i bioloških procesa i različitih tehnoloških postupaka pripreme (kondicioniranja) vode.

Prirodne vode (vodotoci) su prema svom kvalitetu podeljeni u četiri klase kvaliteta [25]. Osnovni parametri za razvrstavanje voda po klasama su sadržaj rastvorenog kiseonika (zasićenost vode kiseonikom - saturacija ili supersaturacija), biohemijska potrošnja kiseonika (BPK), zatim hemijska potrošnja kiseonika (HPK), sadržaj suspendovanih materija, suvi ostatak, pH vrednost, boja, miris, toksične supstance, temperatura, radioaktivnost i broj koliformnih bakterija.

Prema stepenu zagađenosti i nameni, izvršena je podela prirodnih voda u četiri klase kvaliteta [26]:

- klasa I - vode koje se posle dezinfekcije mogu direktno upotrebljavati ili koristiti za snabdevanje naselja vodom za piće, u prehrambenoj industriji i za gajenje riba;
- klasa II - vode koje su podesne za kupanje, rekreaciju i sportove na vodi;
- klasa III - vode koje su prolezeći kroz naselja i industrijske oblasti postale zagađene; ove vode su pogodne za poljoprivredu i većinu industrija uz određeni stepen prečišćavanja;
- klasa IV - vode koje se mogu upotrebljavati samo posle odgovarajuće obrade.

Ispitivanje i provera izabranih parametara kvaliteta sirove vode neophodni su da bi se izvršio pravilan izbor procesa i operacija za snabdevanje proizvodnog pogona vodom. Na osnovu kvaliteta sirove vode koncipira se tehnološki postupak za obradu (i održavanje kvaliteta) vode koja će se koristiti u proizvodnji papira. Za sveobuhvatnu kontrolu kvaliteta vode određuju se fizički, hemijski, bakteriološki i biološki parametri kvaliteta vode. Samo kompletna analiza vode daje uvid u kvalitativni sastav i kvantitativne odnose svih primesa u vodi.



### 1.2.1. Osnovni parametri kvaliteta vode

Za praćenje kvaliteta vode u postrojenju za proizvodnju papira najčešće se vrše *on-line* merenja procesnih parametara bitnih za pouzdan rad proizvodnog pogona (temperatura, pH vrednost, elektroprovodljivost, sadržaj rastvorenog kiseonika i suspendovanih materija).

Dodatna ispitivanja vode u industriji papira trebala bi da obuhvate određivanje suvog ostatka, gubitka žarenjem, određivanje alkaliteta, aciditeta, slobodne ugljene kiseline, sadržaja silicijumove kiseline, prolazne i ukupne tvrdoće, sadržaja hlorida, fluorida, sulfata, nitrata, nitrita, amonijum-jona, kalcijuma, magnezijuma, gvožđa, mangana, bakra i jona drugih metala, biološke potrošnje kiseonika (BPK), hemijske potrošnje kiseonika (HPK), utroška kalijum-permanganata i relativne stabilnosti (stabilna voda ne poseduje sposobnost da taloži karbonate kalcijuma i nije agresivna).

Hemijski parametri kvaliteta vode mogu biti nespecifični (ako se ispituju u svim vodama) i specifični (ako su karakteristični samo za neke vode i ispituju se zbog specifičnih potreba i namene vode). Od nespecifičnih hemijskih parametara za kontrolu kvaliteta vode papirne industrije najvažniji su pH vrednost, ukupna tvrdoća, alkalitet i aciditet vode. Od specifičnih hemijskih parametara obavezno je ispitati sadržaj hlorida, sulfata, fosfata, nitrata i nitrita, zatim sadržaj azota, gvožđa, bakra, mangana, kiseonika, organskih kiselina i drugih produkata fermentacije, kao i hemijsku potrošnju kiseonika i utroška kalijum-permanganata.

U fizička svojstva vode spadaju temperatura, boja, miris, ukus, mutnoća, sadržaj ukupnih čvrstih materija (suvi i žareni ostatak), radioaktivnost i električna provodljivost.

Hemijski pokazatelji kvaliteta vode su pH vrednost, aciditet i alkalitet, hemijska potrošnja kiseonika (HPK), tvrdoća vode, redoks potencijal i sadržaj specifičnih hemijskih vrsta kao što su katjoni (posebno teških metala), anjoni (toksični anjoni i tzv. anjonsko đubre) i različiti molekuli. Svi navedeni parametri se u suštini mogu predstaviti preko tri osnovna hemijska pokazatelja kvaliteta prirodnih i otpadnih voda:

1. sadržaja organskih materija,
2. sadržaja neorganskih materija i
3. sadržaja rastvorenih gasova.

Biološka i mikrobiološka svojstva vode se definišu preko bioloških i mikrobioloških pokazatelja kvaliteta vode, a iskazani su kroz broj živih mikroorganizama, bakterija i virusa u određenoj zapremini vode. Detaljan pregled parametara kvaliteta vode, kao i analitičkih metoda za određivanje parametara kvaliteta voda dat je u poglavlju 2.



### 1.2.2. Tehnološka voda

Tehnološka voda predstavlja posebnim postupkom pripremljenu vodu koja se koristi za potrebe tehnološkog procesa (kao sirovina, rastvarač, medijum za prenos toplote...) i koja mora zadovoljavati definisane parametre kvaliteta. Industrija papira predstavlja specifično zahtevnog potrošača vode, i to kako po zapremini tako i po kvalitetu vode. Pored velike zapremine vode koju troši (do 60 m<sup>3</sup>/t), proizvodnja papira zahteva i visok stepen čistoće tehnološke vode, od čijeg kvaliteta direktno zavisi kvalitet krajnjeg proizvoda i pouzdanost rada postrojenja za proizvodnju papira [9].

Vodozahvati prirodnih (površinskih i podzemnih) voda uglavnom ne zadovoljavaju zahtevani kvalitet za korišćenje u papirnoj industriji. Stoga se za potrebe industrije papira mora vršiti priprema, odnosno prečišćavanje vode do zahtevanog stepena čistoće. Cilj pripreme vode predstavlja uklanjanje primesa – nečistoća koje mogu izazvati negativne efekte na proizvodni proces i kvalitet proizvoda (npr. suspendovane i rastvorene materije i koloidi). Takođe, tehnološka voda mora imati i tačno definisanu pH vrednost, tvrdoću i alkalitet. Od čistoće tehnološke vode zavisi stanje i održavanje postojeće opreme, kao i mogućnost recirkulacije iskorišćene vode.

Da bi se dobila voda zahtevanog kvaliteta i u skladu sa klasom papira koji se proizvodi, neophodno je izvršiti prethodnu pripremu (kondicioniranje) vode. U skladu sa zahtevima tehnološkog procesa proizvodnje određene klase papira, nije retkost da je iz sirove vode neophodno ukloniti rastvoreno gvožđe i mangan (u jonskom obliku), kao i alge, a najčešće je potrebno izvršiti bistrenje vode, čime se smanjuje njena mutnoća. Prečišćavanje vode u cilju uklanjanja navedenih primesa ostvaruje se procesima flokulacije, stvaranja kompleksnih jedinjenja koja se talože i/ili filtracijom kroz peščanu ispunu.

Izbor postupka ili kombinacije postupaka za hemijsku pripremu vode zavisi od:

- sastava sirove vode,
- namene pripremljene vode,
- karakteristika postrojenja za proizvodnju papira i
- rentabilnosti (ekonomičnosti) izabranog postupka.

Osnovni postupci hemijske pripreme vode su:

- deferizacija i demanganizacija,
- dekarbonizacija,
- filtracija,
- demineralizacija,
- degazacija (termička obrada vode) i
- kondicioniranje.





Usled razlike u kvalitetu rečnih (površinskih) i bunarskih (podzemnih) voda, različiti su i postupci pripreme ovih voda. U fabrikama papira koje vodu crpu iz bunara, hemijska priprema vode započinje procesima deferizacije i demanganizacije zbog povećanih koncentracija jona gvožđa i mangana. Nakon deferizacije i demanganizacije, voda prolazi kroz višeslojne peščane filtre.

Kada se kao izvor vode u fabrikama papira koriste površinske vode, kod kojih je sadržaj rastvorenih i suspendovanih organskih i neorganskih materija visok i/ili promenljiv, proces pripreme vode započinje dodavanjem koagulacionih i flokulacionih sredstava koja izazivaju taloženje. Voda se nakon taloženja podvrgava filtraciji na peščanoj ispuni i odvodi dalje u proces kao tehnološka voda. Nakon opisanog postupka, deo vode se može usmeriti na hemijsku pripremu vode za napajanje parnog kotla.

Najveći deo pripremljene tehnološke vode koristi se kao procesna voda za rastvaranje hemikalija, zatim u pripremi mase (za napajanje uređaja za razvlaknjivanje – palpera, kada za dopunu i sl.), na karton mašini (za pranje sita i filca), kao voda za hlađenje i napajanje parnog kotla.

### **1.2.3. Ometajuće materije u vodama kružnog toka**

Recirkulacija vode u proizvodnji papira prouzrokuje porast koncentracije različitih primesa koje dospevaju u vodu nakon njene upotrebe (suspendovane, rastvorene i koloidne organske i neorganske materije u vodi) [27,28]. Zatvaranje tokova vode može imati negativan uticaj na funkcionisanje papir mašine, na kvalitet papira i na troškove proizvodnje zbog potrebe povećanja upotrebe hemikalija [29].

Jedna od prvih definicija ometajućih materija u industriji papira bila je da one obuhvataju sve rastvorne ili koloidno-rastvorne organske oligomere i polimere sa anjonskim naelektrisanjem, kao i nejonske koloide u masi papira i vodama kružnog toka [30]. Danas se pod štetnim supstancama u masi papira i vodama kružnog toka podrazumevaju sve supstance, koje pri proizvodnji papira formiraju lepljive čestice, koje se izdvajaju na svim delovima papir mašine sa kojima dolaze u kontakt, a mogu da budu prenete i na traku papira na kojoj stvaraju fleke i defekte [31]. Ove nepravilnosti u strukturi papira dalje doprinose npr. povećanju optičke nehomogenosti papira i povremenom pucanju trake papira pri proizvodnji ili štampi. Uopšteno se može reći da prisustvo štetnih supstanci u masi papira i vodama kružnog toka otežava proizvodnju papira i značajno doprinosi pogoršanju njegovih svojstava [32]. Intenzivno izučavanje porekla i dejstva štetnih supstanci, kao i sredstava kojima se može suzbiti štetan uticaj ovih supstanci na proizvodnju papira i kartona je započelo sedamdesetih godina prošlog veka. Tada je uočeno da dolazi do pojave povećanog izdvajanja taloga iz mase papira i voda kružnog toka u cevovodima, na situ, na filcu i drugim delovima papir mašine sa kojima štetne materije dolaze u kontakt, zatim do povećanja potrošnje retencionih sredstava, lepila, izbeljivača, kao i nekih drugih



pomoćnih supstanci [33, 34]. Sve ovo negativno utiče na produktivnost papir mašine i kvalitet papira. Navedene pojave su posledica nekoliko novina koje se primenjuju na nivou globalne papirne industrije [30]:

- smanjena potrošnja soli aluminijuma kao pomoćnih supstanci u proizvodnji,
- intenzivna racionalizacija specifične potrošnje vode i
- sve veća primena starog papira kao osnovne sirovine za proizvodnju papira i kartona.

Zbog povećane primene kalcijum-karbonata kao punioca i pigmenta prešlo se sa kiselog na neutralni i slabo bazni postupak proizvodnje papira i kartona. To je imalo za posledicu smanjenu potrošnju soli aluminijuma, koje pod navedenim uslovima gube katjonski karakter i pozitivan uticaj na retenziju, vezivanje lepila i drugih pomoćnih supstanci, kao i na vezivanje štetnih supstanci za vlakna ili punioce u masi papira [35, 36]. Zbog toga je dolazilo do pojave intenzivnog taloženja kalcijumovih soli na cevovodima i delovima papir mašine i povećanja problema u proizvodnji papira. Kao posledica smanjenja specifične potrošnje sveže vode, povećava se udeo različitih štetnih supstanci u vodama kružnog toka i masi papira. Negativno dejstvo na proizvodnju papira ima nagomilavanje supstanci kao što su lepljive čestice, polielektroliti, štamparske boje, boje iz papira, mikroorganizmi i soli masnih kiselina [37]. Sve ove supstance prisutne u vodama kružnog toka, pa samim tim i u masi papira, spadaju u grupu štetnih supstanci i otežavaju proizvodnju papira i kartona. Poslednjih godina, u starom papiru permanentno raste sadržaj nevlaknastih supstanci (različita lepila koja se koriste pri povezivanju knjiga i kataloga, lepljenju ambalaže, proizvodnji časopisa, kao i veziva u premazima za papir i karton). Pri razvlaknjivanju starog papira i kartona u palperu tokom pripreme papirne mase, intenzivira se dejstvo vode, sila smicanja, raste temperatura i obično se menja pH vrednost. Pri navedenim uslovima dolazi do usitnjavanja prisutnih lepila i veziva i njihovog ponovnog dispergovanja, kao i do oslobađanja rastvornih i koloidno-rastvornih molekulskih i makromolekulskih štetnih supstanci [37].

Topla tehnološka voda koja sadrži vlakna celuloze, ekstraktivne materije iz drveta i kiseonik, predstavlja idealnu sredinu za razvoj mikroorganizama. Ukoliko se porast bakterijske populacije ne kontroliše, sluz i biološki mulj se formiraju na površini opreme [31, 38]. Periodično otkidanje nastalog mulja od podloge, prodiranje u sistem vode i razvoj bakterijskih kolonija u papir mašini, prouzrokuje pojavu rupa i nečistoća na papiru. Anaerobne sulfat-redukujuće bakterije dovode i do neželjenih korozivnih efekata čak i na nerđajućim legurama. Razvoj i nekontrolisani rast bakterijske populacije predstavljaju jedan od glavnih operativnih problema pri zatvaranju tokova vode. Stoga je primena biocida najvažnija mera za sprečavanje rasta mikrobiološke populacije.

Porast sadržaja neorganskih i organskih suspendovanih i rastvorenih materija u sistemu vode uslovljava nastanak sluzi i mulja i pojavu korozije [39, 40]. Penušanje je još jedan problem koji se javlja pri recirkulaciji vode. Sprečava



se dodatkom pomoćnih hemikalija koje onemogućavaju nastajanje pene (antipenušavci).

Svojim prisustvom u vodama kružnog toka, najveće operative probleme stvaraju sledeće materije [41]:

- sulfati i karbonati zemnoalkalnih metala koji su podložni taloženju,
- sve rastvorne mineralne soli koje povećavaju elektroprovodljivost vode i izazivaju koroziju,
- razgradljive organske materije, amonijumove soli i fosfati - supstance koje uslovljavaju rast bakterijske populacije,
- deterdženti koji izazivaju penušanje i druge operative probleme i
- taložne i netaložne suspendovane materije koje zapušavaju uređaje i prouzrokuju zastoje u funkcionisanju postrojenja.

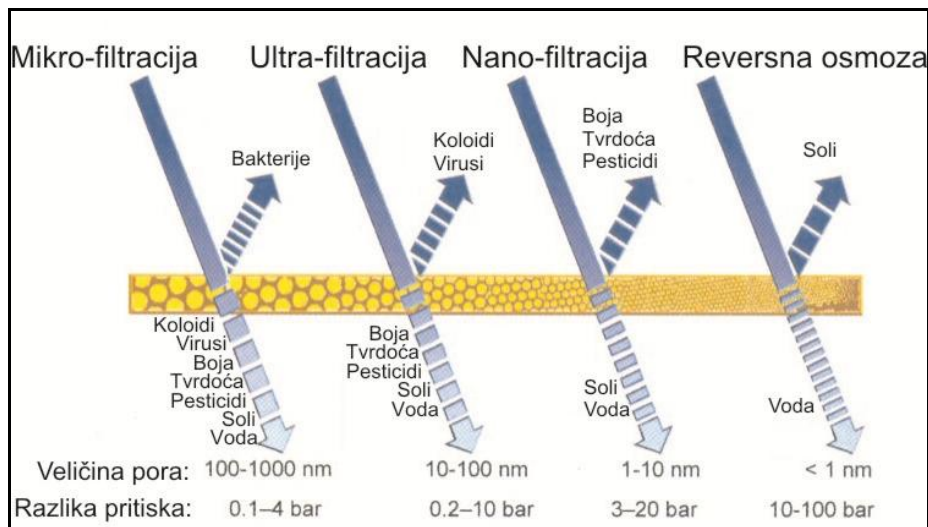
Pored vlakana, punilaca i aditiva, vlaknasta suspenzija sadrži organske rastvorene materije i koloide poznate pod imenom "anjonsko đubre". Pri višim koncentracijama ove materije otežavaju taloženje vlakana pri formiranju papirne trake, zapušavaju filc na presama papir mašine i prouzrokuju lepljenje papirne trake na mašinske valjke [43].

U potpuno zatvorenim sistemima vode, najznačajniji operativni problemi su:

- smanjenje sadržaja kiseonika u vodi, što uslovljava anaerobnu mikrobiološku razgradnju, redukciju sulfata u vodonik-sulfid i stvaranje masnih kiselina sa malom molekulskom masom i intenzivnim neprijatnim mirisom;
- intenziviranje rasta mikrobiološke populacije;
- pojava agresivne korozije, usled visoke temperature i povećanog sadržaja hlorida, sulfata i organskih kiselina;
- intenzivno isparavanje organskih jedinjenja koja daju miris i ispuštaju se u atmosferu;
- pogoršanje kvaliteta proizvedenog papira, na šta imaju uticaja i jedinjenja koja mu daju miris i
- povećano doziranje pomoćnih hemikalija koje sprečavaju nastajanje sluzi i mulja (slimicidi) i sprečavaju rast mikrobiološke populacije (biocidi).

Većina navedenih problema javlja se u postrojenjima koja prerađuju reciklirana vlakna i troše manje od 4–7 m<sup>3</sup> sveže vode po toni proizvoda [9]. Postrojenja koja proizvode karton iz recikliranih vlakana delimično otvaraju kružne tokove vode, što uslovljava nastanak malih zapremina otpadnih voda, svega oko 2,5 do 5 m<sup>3</sup>/t proizvedenog papira. Da bi se ova pojava sprečila, radi se na iznalaženju termofilnih anaerobnih i aerobnih bioloških tretmana i metoda za dopunsko prečišćavanje vode, kao i na razvoju membranske tehnologije [44]. Mogućnosti uklanjanja nečistoća iz vode membranskom filtracijom u internom kružnom toku vode pri proizvodnji papira prikazane su na slici II-5.





**Slika II-5.** Membranski procesi sa gradijentom pritiska kao pogonskim mehanizmom [45]

Taloženje materija iz voda kružnog toka i nastanak muljnih naslaga predstavljaju poznate probleme u sistemima za proizvodnju papira sa zatvorenim krugotokom vode. Navedene pojave mogu usloviti niži kvalitet proizvoda, smanjenu produktivnost i povećanje troškova proizvodnje. Naslage koje nastaju mogu se svrstati u dve osnovne skupine: ne-biološke (lepljive tvorevine, eng. *pitch and scale*) i biološke (sluz) [46]. Drugi način podele naslaga je na organske (organske materije i mikroorganizmi) i neorganske (neorganski materijali); ova podela je pogodnija za razumevanje mehanizma stvaranja naslaga u proizvodnji papira [46]. U praksi se pokazalo da najveći broj naslaga sadrži sve navedene osnovne tipove, koji pojedinačno, jedan za drugim, učestvuju u formiranju složene strukture koju mogu imati naslage. Prvi sloj (koji se vezuje za materijal u proizvodnom sistemu) smatra se osnovnim za dalje formiranje naslaga i određuje mehanizme njihovog nastanka.

Iako naslage u krugotoku vode papir mašine mogu imati značajan negativan efekat na rad postrojenja i kvalitet proizvoda, one se ipak ne smatraju glavnim problemom u zatvorenom proizvodnom sistemu. Mnogo veći problem predstavlja pojava neprijatnih mirisa u samom postrojenju, njegovoj okolini, ili čak u krajnjem proizvodu – papiru.

#### 1.2.4. Mikrobiološka aktivnost u vodi

Celulozna vlakna koja se nalaze u procesnoj vodi su po prirodi organske materije, najvećim delom biološki razgradljive. One služe mikroorganizmima kao izvor hrane (supstrat) za rast i razmnožavanje. Mikroorganizmi prisutni u proizvodnom sistemu industrije papira potiču iz tehnološke vode, zatim iz vlaknastih sirovina (posebno iz starog papira), pomoćnih sredstava, a u sistem mogu dospeti i na razne druge načine. Usled visokog organskog opterećenja u tokovima papirne suspenzije, dolazi do izuzetno velikog biološkog zagađenja tehnološke vode – porasta broja mikroorganizama. U zatvorenom sistemu

kruženja vode, populacija mikroorganizama može da premaši i vrednost od  $10^9$  kolonija po mililitru vode. Od tog broja, oko 10 % svih mikroorganizama čine aerobne, a 90 % anaerobne bakterije. Broj gljivica koje sadrži voda u kružnom toku može dostići vrednost i do  $10^6$  kolonija po mililitru vode.

Mikrobiološka razgradnja organske materije koju vrše anaerobni i aerobni mikroorganizmi u kružnim tokovima vode pri proizvodnji papira, utiče na stvaranje sluzi i sluzavih tvorevina, pojavu neprijatnih mirisa i neželjenih korozivnih efekata čak i na nerđajućim legurama.

Energiju potrebnu za održavanje životnih funkcija, kao i za sintezu delova ćelija i razmnožavanje, mikroorganizmi dobijaju u razmeni materije pri odvijanju metabolizma. Hranljive materije, potrebne za održavanje života, sadrže pored ugljenika i vodonik u vezanom obliku. U zavisnosti od načina sagorevanja organske materije - aerobni ili anaerobni uslovi, kao produkti metabolizma mikroorganizama nastaju neorganska i organska jedinjenja (organske kiseline, alkoholi, metan, sumpor-vodonik, amonijak, molekularni azot itd...).

Procesna voda koja cirkuliše pri proizvodnji papira, sadrži materije koje predstavljaju izvor ugljenika (celuloza, skrob, ugljeni hidrati), izvore organskog azota (kazein), kao i mineralne materije - soli (fosfati, sulfati, nitrati, kalcijum, magnezijum, kalijum).

pH vrednost procesne vode se uglavnom kreće u opsegu slabih (razblaženih) kiselina, dok se temperatura kreće u rasponu od  $25\text{ }^{\circ}\text{C}$  do  $50\text{ }^{\circ}\text{C}$ . Sa ovakvim karakteristikama procesna voda u postrojenjima za proizvodnju papira predstavlja idealan ambijent za opstanak i razmnožavanje mikroorganizama.

Da bi se biološko zagađenje vode sprečilo, morao bi se izmeniti sastav procesne vode u hemijskom i/ili fizičkom pogledu, a ceo proizvodni sistem sterilisati. Međutim, ni jedno ni drugo nije moguće. To praktično znači da se paralelno sa željenom proizvodnjom papira uvek odvija i rast mikrobiološke populacije, tj. proizvodnja biomase, kao i neminovni nastanak metaboličkih produkata. Razlog je što se papir izrađuje od prirodnog organskog materijala, od celuloze.

Pod striktno anaerobnim uslovima, kao produkti metabolizma mikrobiološke aktivnosti nastaju proizvodi koji imaju intenzivan i neprijatan miris. Naročito kod procesa previranja (fermentacije) dolazi do stvaranja različitih produkata intenzivnog mirisa. Ova pojava je karakteristična za zatvorene sisteme u proizvodnji papira, dok u izvesnim slučajevima čak i proizvod poprima tipičan miris procesne vode.



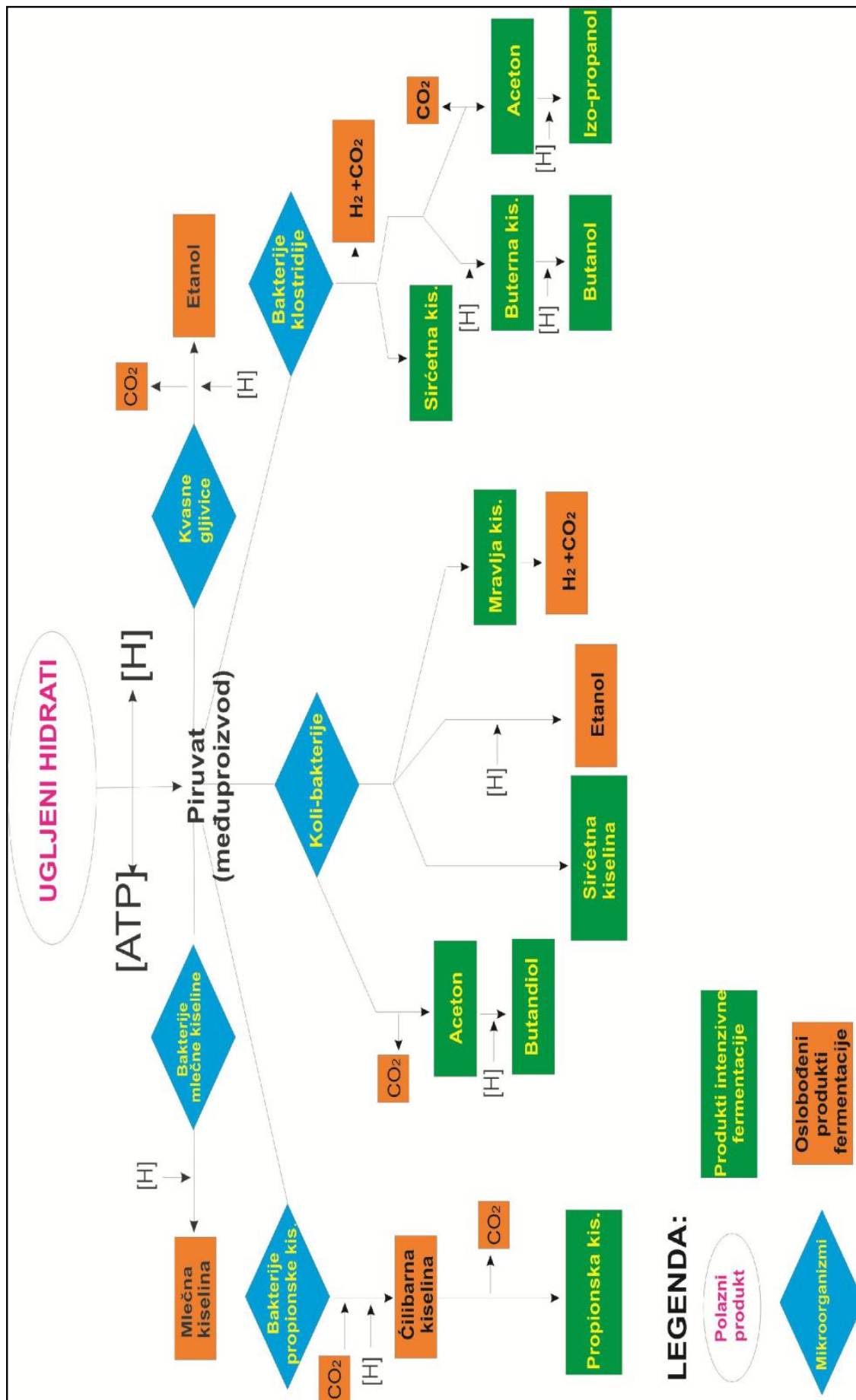
Ispitivanja su pokazala da su u zatvorenim sistemima procesne vode papirne industrije metabolički produkti razgradnje organskih materija prisutni u visokim koncentracijama [47]. Zatvaranjem kružnih tokova dolazi do smanjenja sadržaja rastvorenog kiseonika u vodi, pa dominiraju metabolički produkti iz fermentacionih procesa, koji su najvećim delom intenzivnog mirisa. U tabeli II-4 dat je pregled koncentracija isparljivih organskih jedinjenja – produkata procesa fermentacije (eng. *volatile organic compounds*, VOC) u postrojenju sa potpuno zatvorenim sistemom kruženja vode (eng. *zero discharge mill*) i u otvorenom sistemu sa potrošnjom vode od 20 do 60 m<sup>3</sup>/t [46, 47].

**Tabela II-4.** Koncentracija isparljivih organskih jedinjenja u postrojenju sa potpuno zatvorenim sistemom kruženja vode i u otvorenom sistemu [46, 47]

| Metabolički produkti mikrobiološke aktivnosti (isparljiva organska jedinjenja) |  |                            |   |   |
|--|--|----------------------------|---|---|
| Naziv  | Formula  | Temperatura ključanja (°C) | Koncentracija u procesnoj vodi (mg/L)   |   |
|  |  |                            | U potpuno zatvorenom sistemu kruženja vode (potrošnja sveže vode 0 m <sup>3</sup> /t) | Pri potrošnji sveže vode 20 m <sup>3</sup> /t |
| Sirćetna kiselina  | CH <sub>3</sub> COOH                                 | 118,1                      | 2650  | 190   |
| Propionska kiselina  | CH <sub>3</sub> CH <sub>2</sub> COOH                 | 140,7                      | 690   | 200   |
| Buterna kiselina   | CH <sub>3</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> COOH | 164,1                      | 450   | 110   |
| Mlečna kiselina  | CH <sub>3</sub> CHOHCOOH                             | 122,0                      | 730   | 1500  |
| Čilibarna kiselina   | COOH(CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> CO               | 186,0                      | 30  | <1  |
| Oksalna kiselina   | HOOC-COOH·2H <sub>2</sub> O                          | 150,0 (sublimacija)        | 4   | <1  |
| Aceton   | CH <sub>3</sub> COCH <sub>3</sub>                    | 56,5                       | 5   | <1  |
| Etanol   | CH <sub>3</sub> CH <sub>2</sub> OH                   | 78,4                       | 70  | 20  |
| Butanol  | CH <sub>3</sub> (CH <sub>2</sub> )CH <sub>2</sub> OH | 117,5                      | 13  | <1  |
| Izopropanol  | (CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> CHOH                 | 82,4                       | 80  | <1  |
| Propanol   | CH <sub>3</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> OH   | 97,8                       | 20  | <1  |

Na slici II-6 prikazana je pojednostavljena šema procesa fermentacije (anaerobne razgradnje organske materije) i nastanak najvažnijih proizvoda fermentacije. Čilibarna kiselina, mlečna kiselina, ugljen-dioksid i molekularni vodonik ne izazivaju stvaranje neprijatnih mirisa. Drugi važni fermentacioni produkti, kao što su sirćetna, mravlja i buterna kiselina, etanol, glicerol, aceton i butan-diol, zbog povećane isparljivosti utiču na pojavu intenzivnog mirisa [46].





Slika II-6. Pojednostavljena šema procesa previranja (fermentacije) [39, 43, 46]



Povećanjem potrošnje sveže vode, u sistem se ubacuje voda koja sadrži više rastvorenog kiseonika čime se povećava stepen aerobnosti sistema. Pri tome se aktiviraju aerobni mikroorganizmi, a sastav metaboličkih produkata se menja u korist neisparljivih organskih kiselina, čime se stvaranje neprijatnih mirisa znatno smanjuje.

Međutim, kada u proizvodnom sistemu preovlađuju anaerobni uslovi, sastav vode se menja u korist organskih kiselina kao metaboličkih produkata koji isparavaju i imaju intenzivan miris. Povećana koncentracija ovih materija je štetna, a može da se izbegne bržom zamenom vode u sistemu. Vreme zamene, koje se proračunava na osnovu zapremine procesne vode i utroška sveže vode, treba da iznosi svega nekoliko dana.

Na razvoj mikroorganizama u procesnoj vodi i papirnoj suspenziji utiče niz faktora, među kojima su najznačajniji promena (uglavnom porast) temperature, povećanje sadržaja suspendovanih materija i povećanje sadržaja koloida i rastvorenih materija [49]. Ukoliko postrojenje samo zatvori kružni tok voda, HPK parametar može da dostigne vrednost od preko 10 000 mg/L [48], što utiče na funkcionisanje proizvodnog procesa i kvalitet proizvedenog papira.

Jedna od ozbiljnih posledica aktivnosti bakterija u vodama kružnog toka i samoj papirnoj suspenziji je česta pojava neprijatnih mirisa u postrojenju za proizvodnju papira. Obično je miris posledica prisustva sumpor-vodonika,  $H_2S$  ili organskih kiselina – produkata bakterijskog metabolizma. Nastanak  $H_2S$ -a prouzrokovano aktivnošću bakterija je opšte poznati fenomen u krugotocima papir mašine gde se koriste sredstva za beljenje.

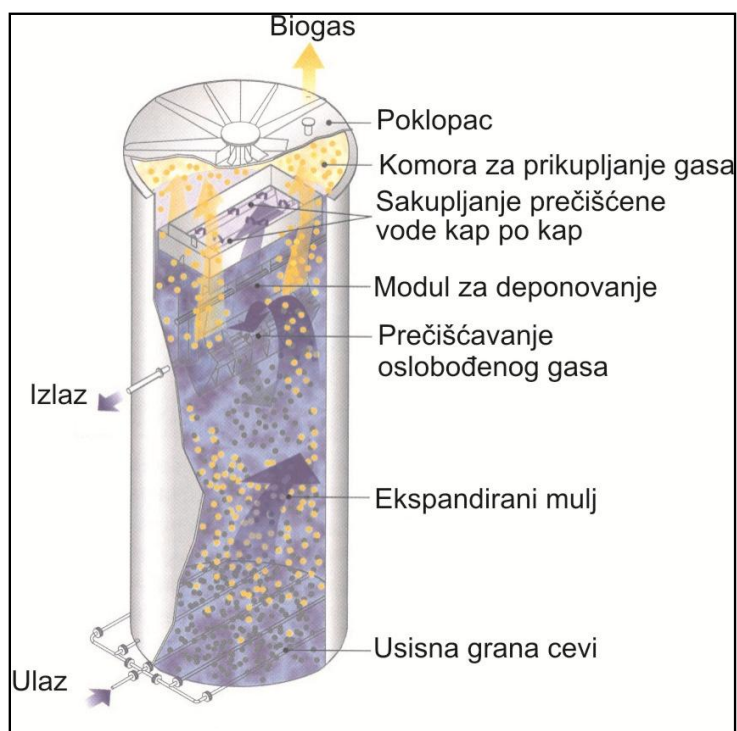
Pri zatvaranju krugotoka vode u proizvodnji papira, sadržaj isparljivih organskih kiselina se povećava, što utiče na povećanje sadržaja jedinjenja koja imaju veoma opor i oštar miris [50], koji se ispoljava i u samom proizvodu i u okolini proizvodnog pogona. Potpuno narušavanje okoline neprijatnim isparenjima može se umanjiti primenom aerobnog i anaerobnog mikro-biološkog tretmana otpadne vode pre njenog vraćanja u proces [3]. Slični uslovi se takođe mogu javiti u natoku papir mašine i rezervoarima sa dugim zadržavanjem papirne mase, gde nastaju povoljni uslovi za rast populacije anaerobnih mikroorganizama [1].

Nekoliko fabrika papira i kartona rešilo je problem pojave neprijatnih mirisa zatvaranjem krugotoka vode i to uključivanjem tercijarnog krugotoka, u kome se otpadna voda tretira na postrojenju za biološki tretman otpadnih voda (slika II-7) i nakon toga vraća u proces kao tehnološka voda.

U tabeli II-5 su prikazani podaci dobijeni hemijskom analizom svetle sitove vode pre i nakon instalisanja tercijarnog krugotoka vode sa anaerobnim i aerobnim procesima prerade otpadne vode. Podaci su iz fabrike kartona koja svu količinu nastalih otpadnih voda vraća u proces [3].







**Slika II-7.** Šematski prikaz rada biološkog reaktora BIOBED® EGSB [51]

**Tabela II-5.** Rezultati hemijske analize svetle sitove vode pre i nakon uključivanja tercijarnog krugotoka sa aerobnim i anaerobnim tretmanom otpadnih voda i vraćanjem u proces (eng. *zero discharge mill*) [3]

| Parametar kvaliteta vode    | Tercijarni krugotok |       |
|-----------------------------|---------------------|-------|
|                             | BEZ                 | SA    |
| pH vrednost                 | 6,3                 | 7,2   |
| Elektroprovodljivost, mS/cm | 9,0                 | 5,0   |
| HPK, mg/L                   | 32 800              | 6 400 |
| Tvrdoća, dH                 | 375                 | 70    |
| Kalcijum, mg/L              | 2 650               | 505   |
| Sulfati, mg/L               | 1 350               | 375   |
| Hloridi, mg/L               | 430                 | 485   |
| Sirćetna kiselina, mg/L     | 6 300               | 890   |
| Propionska kiselina, mg/L   | 600                 | 355   |
| n-Buterna kiselina, mg/L    | 350                 | <20   |

Još jedna od ozbiljnih posledica mikrobiološke aktivnosti u fabrikama papira jeste pojava korozije (eng. *Microbially influenced corrosion*, MIC). Ova vrsta korozije se može pojaviti ispod biofilma nataloženih mikroorganizama na površini mašinske opreme u postrojenju. Sporadična pojava biofilma na površinama uslovljava razliku u redoks potencijalu između bliskih ćelija mikroorganizama, što uz prisustvo kiseonika i hloridnih jona na površini metalnih delova predstavlja idealne uslove za pojavu korozije. Ostali proizvodi

mikrobiološke aktivnosti, kao što su kiseline i sumporvodoničnik, utiču na dalje ubrzavanje korozije [1, 47]. Korozija prouzrokovana mikrobiološkom aktivnošću predstavlja značajan ekonomski problem u industriji, s obzirom na to da utiče na opremu i postrojenja [50].

### 1.2.5. *Otpadne vode*

Industrija je danas najveći zagađivač vodnih resursa [52]. Velika je zapremina otpadnih voda, a različite su i primese koje dospevaju u vodu nakon njene primene. Prema ukupnoj koncentraciji zagađujućih materija, industrijske otpadne vode se mogu podeliti u tri osnovne grupe [25]:

1. čiste vode, koje imaju nizak sadržaj zagađujućih materija;
2. malo zagađene ili uslovno čiste vode, koje uglavnom nastaju pri pranju gotovih proizvoda i
3. zagađene vode koje karakteriše visok stepen zagađenosti i promenljiv sastav i količina, zbog čega se moraju podvrgnuti zahtevanom stepenu obrade.

Zagađujuće materije prisutne u industrijskim otpadnim vodama sistematizuju se kao:

- neorganske soli,
- kiseline i/ili baze,
- organske materije,
- suspendovane materije,
- plivajuće čvrste i tečne materije,
- boje,
- toksične materije,
- mikroorganizmi,
- radioaktivne materije,
- penušave (površinski aktivne) materije i
- toplota.

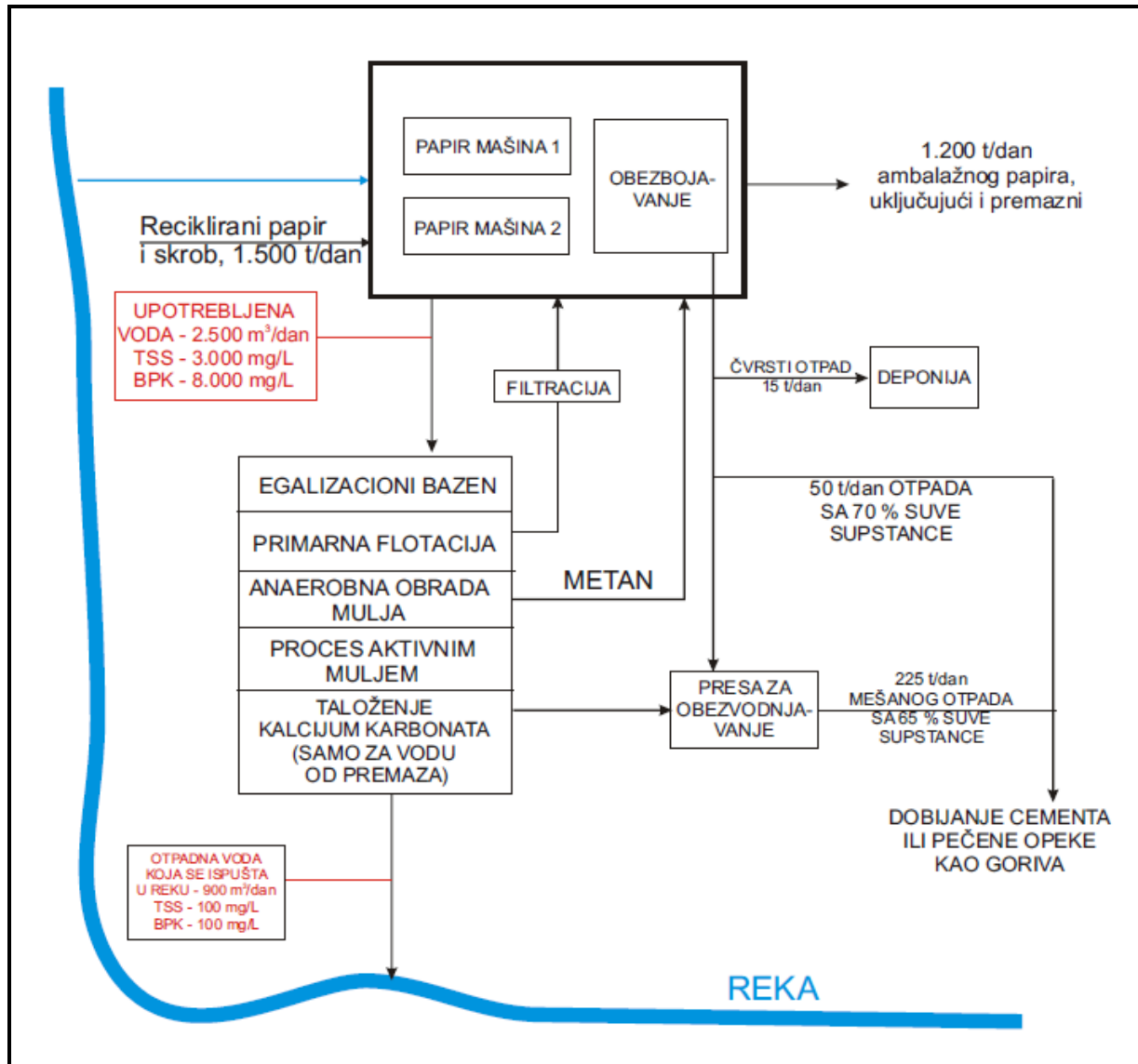
Zemlje Evropske Unije su ustanovile pristup očuvanju kvaliteta vodenih resursa uvodeći pravilo i obavezu da onaj ko proizvodi otpadne vode, snosi finansijske posledice i troškove prečišćavanja. Za proizvođače papira ekonomski je neprihvatljivo plaćanje visokih nadoknada za ispuštanje otpadnih voda. Nadoknada se obračunava po kubiku otpadne vode koja se ispusti u vodoprijemnik, a obično se kreće oko 1,5 €/m<sup>3</sup> otpadne vode [53, 54]. Za velika postrojenja koja godišnje proizvedu oko 100.000 t papira, svaki kubik otpadne vode manje znači uštedu od oko 150.000 € godišnje. Izgradnja sistema sa potpuno zatvorenim kružnim tokovima vode ima punu tehnološku i ekonomsku opravdanost.

Kao rezultat višegodišnjih istraživanja u cilju smanjenja zapremine i stepena zagađenosti otpadnih voda, Evropska Unija je propisala standarde kvaliteta otpadnih voda koje se mogu ispuštati iz postrojenja za proizvodnju



celuloze i papira. Predviđa se da će ovi standardi veoma brzo stupiti na snagu i u našoj zemlji.

Na slici II-8 dat je šematski prikaz tokova otpadne vode i korišćenja otpadnog mulja koji nastaju u jednom evropskom postrojenju za proizvodnju papira. U postrojenju se prerađuju reciklirana vlakna, a dnevno se proizvodi oko 1.200 t ambalažnog premaznog i nepremaznog papira [15].



**Slika II-8.** Šematski prikaz tokova otpadne vode i otpadnog mulja koji nastaju u postrojenju za proizvodnju papira [15]

Na slici II-8 su prikazane vrednosti protoka i osnovnih parametara kvaliteta voda. Specifična potrošnja sveže vode iznosi  $2,1 \text{ m}^3/\text{t}$ , dok zapremina otpadnih voda iznosi  $0,75 \text{ m}^3/\text{t}$ . Razlika između ovih vrednosti ( $1,35 \text{ m}^3/\text{t}$ ) predstavlja zapreminu vode koja ispari u sušnom delu papir mašine. Prema prikazanim vrednostima protoka otpadne vode, sadržaja ukupnih suspendovanih materija (USM) i biohemijske potrebe kiseonika (BPK), može se zaključiti da kvalitet

otpadnih voda odgovara Evropskoj direktivi. Za navedeno postrojenje, koje proizvodi ambalažni papir, normativi za ispuštanje otpadnih voda odgovaraju vrednostima za integrisanu proizvodnju talasaste lepenke, testlajnera i kartonske ambalaže iz recikliranih vlakana [9].

Osnovne karakteristike otpadnih voda industrije papira su:

- visok sadržaj celuloznih vlakana, gline i drugih punilaca;
- visok sadržaj organskih i neorganskih materija u rastvorenom i suspendovanom obliku;
- velika vrednost biološke potrebe kiseonika (BPK<sub>5</sub> parametar) i
- tamno smeđe obojenje.

Boja otpadne vode iz proizvodnje papira kao rezultat prerade starog papira (recikliranih vlakana) potiče od hemijskih jedinjenja dodatih pri proizvodnji papira, zatim od nanošenja premaza, kao i od ostataka lignina i njegovih derivata. Pojava boje sprečava prodor svetla i negativno utiče na odvijanje fotosinteze akvatičnog rastinja.

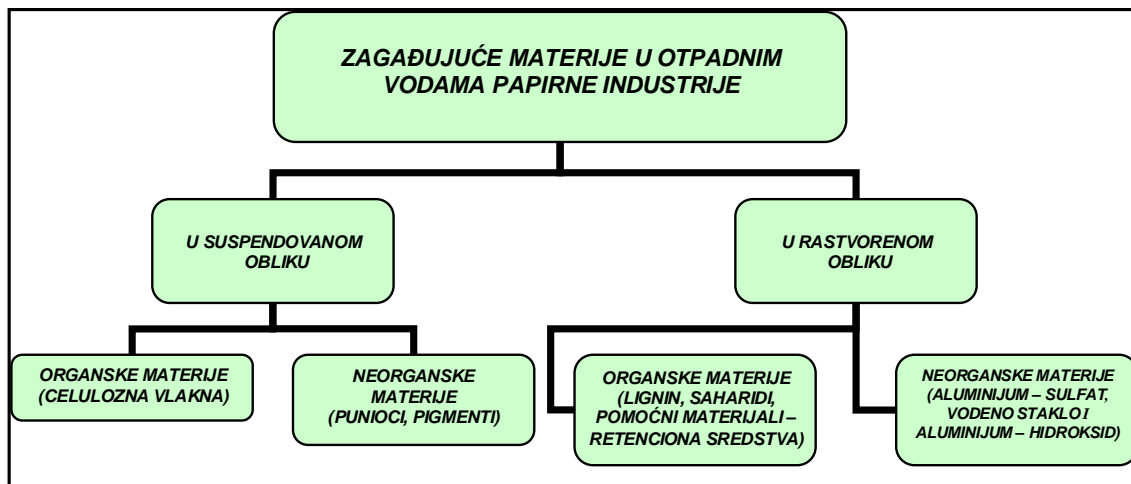
Neprijatan miris otpadnih voda papirne industrije potiče od organskih jedinjenja sumpora kao što su merkaptani, H<sub>2</sub>S, SO<sub>2</sub>, kao i od jedinjenja koja se dodaju radi zaštite drveta. Ukoliko se u vodoprijemnik direktno ispusti otpadna voda sa visokim sadržajem materija koje troše kiseonik (merilo su HPK i BPK vrednosti), kao i sa povećanom koncentracijom organskih halogena podložnih adsorpciji (merilo OHPA tj. AOX vrednost), dolazi do taloženja ovih materija na dno vodenog basena vodoprijemnika [9]. Na ovaj način je ugrožena živa (riblja i akvatična) populacija koja se hrani organskim materijama sa dna.

Ukoliko je potrošnja sveže vode pri proizvodnji papira oko 4 m<sup>3</sup>/t proizvoda ili manja, u okruženju pogona se mogu osetiti neprijatni mirisi koji uglavnom potiču od prisustva nižih organskih kiselina i vodonik-sulfida. Neprijatni mirisi se mogu pojaviti i u postrojenjima sa manjom zatvorenošću tokova vode, tj. sa većom potrošnjom sveže vode, i to obično u slučajevima kada je predugo vreme zadržavanja vode u sistemu cevi ili kada nastaju naslage mulja koje prouzrokuju nagomilavanje vodonik-sulfida.

Prisustvo celuloznih vlakana, punilaca i hemikalija kao zagađujućih materija u vodi papirne industrije, ukazuje na gubitak sirovina i gotovih proizvoda tokom procesa proizvodnje. U tom smislu, potrebno je omogućiti povratni tok (recirkulaciju) vode sa izdvajanjem korisnih materija iz otpadnih tokova i njihovim vraćanjem u proizvodnju [54].

Zagađujuće materije prisutne u otpadnoj vodi papirne industrije mogu se klasifikovati šematski na način kako je to prikazano na slici II-9.





**Slika II-9.** Šematski prikaz sastava otpadne vode papirne industrije [1]

Organske materije koje se ispuštaju sa otpadnom vodom, uglavnom čine [27]:

- organske materije koje se unose sa celulozom, ili koje je sadrže (ova količina je obično značajnija u slučaju integrisanih postrojenja za proizvodnju celuloze i papira),
- organske materije rastvorene iz celuloze u fazama mlevenja pre ulaska u papir mašinu (ova količina oslobođenih organskih materija stvorena u postrojenju za proizvodnju papira obično je veća za mehaničku celulozu nego za hemijsku celulozu; generalno se odnosi na ono što je nastalo u postrojenju za proizvodnju papira - oko 2 do 10 kg HPK/t papira; ova organska materija je uglavnom dominantni deo HPK (i BPK) vrednosti otpadne vode iz neintegrisanih postrojenja za proizvodnju papira),
- organske hemikalije koje se primenjuju kao aditivi ili pomoćna sredstva u proizvodnji papira, a koje nisu zadržane u papirnoj traci (obično skrob i proizvodi njegovog razlaganja značajno doprinose organskom opterećenju, a predstavljaju biološki lako razgradljive materije) [55].

Sa stanovišta prečišćavanja i ispuštanja otpadnih voda celulozno-papirne industrije, tri glavna aspekta se danas moraju uzeti u obzir [56]:

1. toksičnost i visoke vrednosti BPK<sub>5</sub> parametra u sitovoj i zbirnoj otpadnoj vodi;
2. nedovoljno saznanja vezanih za specifična jedinjenja koja su uzročnici toksičnosti tečnih i čvrstih otpadnih tokova (otpadnih voda i mulja) i
3. nemogućnost adekvatnog tretmana sitove vode, koju karakteriše prisustvo suspendovanih materija, boje, mirisa, visok sadržaj organskih materija, a najviše od svega – izuzetno velika toksičnost.

Organska jedinjenja koja doprinose toksičnosti otpadnih voda celulozno-papirne industrije obuhvataju grupe jedinjenja prirodnog porekla (smolne i masne kiseline, lignin i ugljovodonike), kao i jedinjenja koja čine pomoćna sredstva i aditive u proizvodnji papira – površinski aktivne materije (antipenušavci), biocidi i slimicidi [56]. Za ovako širok spektar materija koje se mogu naći u otpadnim

vodama papirne industrije, neophodno je koncipirati adekvatnu strategiju za prečišćavanje vode, prvenstveno za smanjenje toksičnosti i sadržaja organskih materija izraženih preko BPK parametra.

Najznačajniji negativni efekti koje otpadne vode papirne industrije imaju na okruženje su smanjenje sadržaja kiseonika u vodoprijemniku, akutna toksičnost i formiranje biorezistentnih hlorovanih organskih jedinjenja. Navedeni negativni efekti suštinski se mogu eliminisati kroz dve osnovne aktivnosti [9]:

1. zatvaranjem kružnog toka vode, što iziskuje razvoj i primenu novih tehnologija u tretmanu voda i
2. ugradnjom efikasnih sistema za sekundarno (biološko) prečišćavanje vode.

Na smanjenje stepena zagađenja otpadnih voda utiče izbor optimalnih retencionih sredstava koja se dodaju papirnoj suspenziji [57]. Uloga retencionih sredstava je da izazovu mikroflokulaciju najfinijih čestica (vlakana) iz papirne mase, što uslovljava zadržavanje ovih čestica filtracijom, kao i intenzivnije prijanjanje na već zadržanim vlaknima na situ [58]. To ima za posledicu smanjenje ukupnog sadržaja zagađujućih materija u otpadnoj vodi.

U cilju poboljšanja kvaliteta proizvedenog papira i optimizacije proizvodnje, u industriji papira se koristi veliki broj različitih aditiva. Količina i vrsta aditiva koji se primenjuju zavisi od klase papira koji se proizvodi, kao i od opreme koja se koristi pri proizvodnji. Svi aditivi koji se koriste u papirnoj industriji mogu se podeliti na dve grupe:

1. aditivi koji utiču na kvalitet papira i koji se dodaju u cilju postizanja specifičnih svojstava papira u skladu sa zahtevima naručilaca i
2. aditivi koji predstavljaju pomoćna sredstva za optimizaciju proizvodnog procesa u cilju povećanja efikasnosti proizvodnje.

Ukoliko se aditivi u proizvodnji koriste kao što je predviđeno, ne bi trebalo da izazovu značajnije negativne uticaje na efikasnost postrojenja za prečišćavanje otpadnih voda. Ukoliko se primenjuje biološki tretman otpadnih voda, potrebno je obratiti pažnju na one aditive koji mogu imati toksično dejstvo na mikrobiološku populaciju, jer sadrže jone teških metala. Stoga se svi aditivi moraju koristiti pažljivo, uz poštovanje napomena o njihovom rukovanju.

Čest je slučaj da aditivi ne budu potpuno iskorišćeni u proizvodnom procesu ili da se ne zadrže u potpunosti u papiru (što se posebno odnosi na pomoćna sredstva u procesu) [59]. Višak aditiva, tj. neiskorišćeni deo aditiva napušta sistem preko otpadnih tokova. Neki od aditiva mogu imati negativan uticaj na funkcionisanje postrojenja za tretman otpadnih voda i/ili na kvalitet efluenta u slučaju kada se nisu razgradili ili eliminisali u postrojenju za tretman otpadnih voda.

Najznačajniji parametri kvaliteta otpadnih voda papirne industrije za koje su propisane norme dozvoljenog ispuštanja u vodoprijemnike su hemijska potrošnja



kiseonika, biohemijska potrošnja kiseonika, sadržaj nutrijenata, sadržaj ukupnih suspendovanih materija, sadržaj teških metala, sadržaj organskih halogena podložnih apsorpciji i drugih organskih mikro-polutanata i sadržaj soli.

### 1.2.6. Parametri kvaliteta otpadnih voda

- Hemijska potrošnja kiseonika

Hemijsku potrošnju kiseonika (HPK ili eng. COD – *Chemical oxygen demand*) u vodama papirne industrije čine materije koje potiču iz sirovine (primarna ili sekundarna celulozna vlakna) i iz aditiva. Procesima obezbojavanja i beljenja pri preradi starog papira u vodu se unosi najveći deo jedinjenja koja uslovljavaju porast vrednosti HPK. HPK parametar ima veće vrednosti ukoliko je u preradu starog papira uključen proces obezbojavanja. U preradi papira bez obezbojavanja, znatan deo jedinjenja koja čine HPK vrednost ostaje vezan u proizvodu (papiru).

- Biohemijska potrošnja kiseonika

Biohemijska potrošnja kiseonika (BPK<sub>5</sub> ili eng. BOD<sub>5</sub> – *Biochemical oxygen demand*) u vodama papirne industrije prati se u postrojenjima koja imaju integrisan sistem za biološku obradu otpadnih voda. Nakon prečišćavanja u biološkim sistemima koja rade u optimalnim uslovima, izlazni tok vode obično ima vrednosti BPK<sub>5</sub> manje od 20 mg/L, bez obzira na stepen zagađenja ulazne otpadne vode. Uobičajene vrednosti BPK<sub>5</sub> parametra nakon biološke obrade vode su između 0,01 i 0,13 kg po toni proizvedenog papira ili kartona. Razlike u specifičnim vrednostima BPK<sub>5</sub> vrednosti kod različitih postrojenja uglavnom su posledica razlika u protoku vode. Ukoliko se odnos parametara BPK<sub>5</sub>/HPK u vodenom toku nakon primarnog prečišćavanja kreće oko 0,5, otpadna voda iz proizvodnje papira je uglavnom biološki razgradljiva.

- Nutrijenti (azot i fosfor)

Izlazni tokovi vode iz postrojenja za tretman otpadnih voda uglavnom sadrže niske koncentracije nutrijenata u obliku azota i fosfora u obliku fosfata [47]. Prisustvo ovih elemenata je uglavnom posledica njihovog neophodnog dodavanja u sistem da bi se obezbedio efikasan rad postrojenja za biološki tretman otpadnih voda, koji zahteva prisustvo nutrijenata u odnosu BPK<sub>5</sub> : N : P = 100 : 5 : 1. Organska jedinjenja sa vezanim azotom takođe mogu poticati i od nekih aditiva koji se dodaju u proizvodnji. Tokom biološke obrade vode, deo tih jedinjenja može biti hidrolizovan do amonijaka (ili amonijum-jona), dok se jedan deo može transformisati do nitratnih jedinjenja.

- Ukupne suspendovane materije

Ukupne suspendovane materije (USM ili eng. *Total suspended solids*, TSS) predstavljaju parametar vode koji se neznatno menja pri biološkoj obradi otpadnih voda. Visoke vrednosti TSS parametra javljaju se kod postrojenja za preradu otpadnih voda koja ne funkcionišu u optimalnim uslovima.



U zavisnosti od tipa organske materije u otpadnim vodama pri proizvodnji papira, može se stvoriti mogućnost nagomilavanja inertnog mulja u sistemima za preradu vode koji rade na principu aktivnog mulja. U cilju sprečavanja ove pojave, na raspolaganju su različite kontrolne mere.

- Teški metali

Koncentracija teških metala u otpadnim vodama papirne industrije uglavnom je zanemarljivo mala [9]. Čak i ako se koriste reciklirana vlakna kao sirovine, ne postoji značajnije povećanje koncentracije teških metala u otpadnoj vodi. Međutim, povremena merenja u nekim postrojenjima za preradu starog papira sa obezbojavanjem, pokazala su da otpadne vode mogu sadržavati merljive količine bakra i cinka. Pri tome se smatra da je glavni izvor ovih metala u otpadnim vodama štamparska boja na starom papiru. Teški metali koji se povremeno detektuju u otpadnim vodama uglavnom su u obliku stabilnih organskih kompleksa.

- Organski halogeni podložni apsorpciji (AOX) i drugi organski mikro-polutanti

Organske halogene koji su podložni apsorpciji (AOX) predstavljaju organska jedinjenja koja sadrže halide (elemente iz grupe halogena, uključujući i hlor). Izvore ovih jedinjenja predstavljaju neki aditivi (posebno agensi za povećanje čvrstoće papira u mokrom stanju, tzv. wet strength agents), zatim reciklirani papir dobijen u procesu beljenja celuloze sa hlorom, kao i neke otporne štamparske boje [9]. Pošto je beljenje celuloze hlorom danas napušteno, sadržaj organskih halogena podložnih apsorpciji koji potiču iz starog papira dobijenog beljenjem hlorom, značajno je smanjen poslednjih godina. Prema podacima objavljenim u IPPC dokumentu, samo su tri fabrike papira izvestile da postoji ispuštanje jedinjenja tipa AOX u površinske vodotoke, i to u iznosima koji su manji od 10 grama po toni proizvoda [9]. Povremena merenja pokazuju da je prosečan sadržaj organskih halogena podložnih apsorpciji oko 200 µg/L.

Organski mikro-polutanti kao što su hlorfenoli ili polihlorovani bifenili (PCB) mogu biti detektovani u otpadnim vodama nekih postrojenja za preradu starog papira i to u veoma niskim koncentracijama. Sadržaj ovih jedinjenja u otpadnoj vodi najviše zavisi od vrste sirovine koja se koristi (reciklirani papir, štamparske boje i aditivi). U povremenim merenjima u nekim danskim fabrikama za preradu starog papira, detektovani su hlorfenoli (do 1 µg/L, tj. u opsegu 0,1 do 0,7 µg/L) i polihlorovani bifenili (PCB) samo u tragovima (ispod granice određivanja – do 0,11 µg/L) [9].

- Soli

Soli u vodama papirne industrije uglavnom čine sulfati i hloridi. Ove soli se u sistem uvode uglavnom putem starog papira i dodavanjem aditiva kao što je npr. aluminijum-sulfat,  $Al_2(SO_4)_3$ . U nekim područjima, kao npr. gde se površinske vode koriste kao glavni izvor vodosnabdevanja za pripremu pijaće vode, velika pažnja se posvećuje praćenju sadržaja soli koje se ispuštaju sa otpadnim





vodama u vodoprijemnike. U zavisnosti od tipa recikliranog papira koji se koristi kao sirovina, kao i od stepena zatvorenosti kružnih tokova vode, izmerena koncentracija sulfata može biti čak i do 1000 mg/L, čak i kada se tokom proizvodnog procesa ne dodaje alumijum-sulfat.

U okviru Evropske Unije, već su date neke smernice za korišćenje voda u celulozno-papirnoj industriji, od kojih su najznačajnije [9]:

- smanjenje potrošnje sveže vode,
- dopuštene emisije (ispuštanja) zagađujućih materija u okruženje i
- normativi o kvalitetu otpadnih voda koje se ispuštaju u vodoprijemnike, iskazani u Evropskoj direktivi o zaštiti životne sredine u celulozno-papirnoj industriji (tabela II-6).

**Tabela II-6.** Normativi zapremine i kvaliteta otpadnih voda za različite proizvode celulozno – papirne industrije prema Evropskoj direktivi o zaštiti životne sredine u celulozno-papirnoj industriji [9]

|   | Specifična zapremina otpadne vode, m <sup>3</sup> /t | HPK-COD kg/t | BPK-BOD kg/t | Ukupne suspend. materije kg/t | AOX kg/t | Ukupni azot - N kg/t | Ukupni fosfor - P kg/t |
|---|--|--------------|--------------|-------------------------------|----------|----------------------|------------------------|
| Nebeljena kraft celuloza  | 15-25  | 5-10         | 0,2–0,7      | 0,3–1,0                       | -        | 0,1–0,2              | 0,01–0,02              |
| Beljena kraft celuloza  | 30-50  | 8-23         | 0,3–1,5      | 0,6–1,5                       | < 0,25   | 0,1–0,25             | 0,01-0,03              |
| Celuloza dobijena hemo-termo-mehaničkim postupkom   | 15-20  | 10-20        | 0,5–1,0      | 0,5–1,0                       | -        | 0,1–0,2              | 0,005-0,01             |
| Integrirana proizvodnja novinskog, super-kalandriranog (SC) i papira sa laganim premazom (LWC) iz drvenjače               | 12-20  | 2,0–5,0      | 0,2–0,5      | 0,2–0,5                       | < 0,01   | 0,04–0,1             | 0,004-0,01             |
| Integrirana proizvodnja novinskog, pisaćeg i štamparskog papira iz recikliranih vlakana (RCF)                             | 8–15   | 2,0–4,0      | 0,05–0,5     | 0,1-0,3                       | < 0,5    | 0,05–0,1             | 0,005-0,01             |
| Tisju papir iz recikliranih vlakana   | 8–25   | 2,0–4,0      | 0,05–0,4     | 0,1–0,4                       | < 0,5    | 0,05–0,25            | 0,005-0,015            |
| Tisju papir iz primarnih vlakana  | 10–25  | 0,4–1,5      | 0,15–0,4     | 0,2–0,4                       | < 0,01   | 0,05–0,25            | 0,003-0,015            |
| Nepremazni fini papir iz primarnih vlakana  | 10–15  | 0,5–2,0      | 0,15–0,25    | 0,2–0,4                       | < 0,005  | 0,05-2,0             | 0,003-0,01             |
| Premazni fini papir iz primarnih vlakana  | 10–15  | 0,5–1,5      | 0,15–0,25    | 0,2–0,4                       | < 0,005  | 0,05-2,0             | 0,003-0,01             |
| Integrirana proizvodnja talasaste lepenke, test lajnera, belih lajnera i kartonske ambalaže iz recikliranih vlakana (RCF) | < 7  | 0,5–1,5      | 0,05–0,15    | 0,05–0,15                     | < 0,05   | 0,02-0,05            | 0,002-0,005            |



Prema Evropskoj direktivi o zaštiti životne sredine u celulozno-papirnoj industriji [9], kontroli podležu sledeći parametri otpadnih voda (tabela II-6):

- zapreminski protok,
- sadržaj ukupnih suspendovanih materija (USM),
- biohemijska potrošnja kiseonika – BPK<sub>5</sub>,
- hemijska potrošnja kiseonika - HPK,
- sadržaj ukupnog azota,
- sadržaj ukupnog fosfora i
- AOX vrednost (organski halogeni podložni adsorpciji),

dok je u nekim slučajevima potrebno odrediti i sadržaj pojedinih metala.

### 1.2.7. Prečišćavanje otpadnih voda celulozno-papirne industrije

Industrija celuloze i papira predstavlja značajnog zagađivača životne sredine, što zahteva stalna poboljšanja sistema za prečišćavanje otpadnih tokova i stalna ulaganja u očuvanje okoline [60]. Nosioци tih aktivnosti treba da budu sama preduzeća – zagađivači, ali i lokalna samouprava i građani [61]. Upravljanje otpadnim vodama treba da bude sastavni deo integrisanih mera na prevenciji i kontroli zagađenja koja potiču iz celulozno-papirne industrije (*Integrated Pollution Prevention and Control, IPPC*) [9, 62]. Zbog velikih zapremina otpadne vode koja nastaje pri proizvodnji papira (oko 60 m<sup>3</sup>/t), kao i zbog visokog stepena njihove zagađenosti i toksičnosti, neophodno je, pre ispuštanja ovih voda u recipijente, primeniti adekvatne sisteme za prečišćavanje [4].

Od raspoloživih tehnika za tretman otpadnih voda na izlazu iz postrojenja (eng. *end-of-pipe*), danas se u celulozno-papirnoj industriji najčešće koriste fizičko-hemijski i biološki tretman [4, 63]. U procesima fizičko-hemijskog tretmana otpadnih voda (koagulacija-flokulacija-taloženje) koriste se različita hemijska sredstva – koagulant i flokulanti koji iniciraju destabilizaciju i taloženje koloidnih materija, dok se nastali mulj, zbog visokog sadržaja istaloženih vlakana, može vraćati u proizvodni proces kao sirovina [64]. Razmatraju se i mogućnosti sušenja nastalog otpadnog mulja i njegove primene kao sorbenta za uklanjanje nekih metala i ulja iz vode [65, 66].

Optimizacijom procesa koagulacije pomoću aluminijum-sulfata i polialuminijum-hlorida (PACl) i doziranjem poliakril-amida (PAM) kao flokulanta, postiže se preko 98 % uklanjanja suspendovanih i organskih materija iz otpadne vode [67]. Ovaj proces se često naziva i hemijski poboljšano primarno prečišćavanje vode (eng. *Chemically Enhanced Primary Treatment, CEPT*), koje se pored industrije papira i celuloze primenjuje i za otpadne vode drugih industrijskih grana [68, 69]. Za tretman otpadnih voda industrije papira u primeni su i elektrohemijski procesi [70], kao i membranski procesi [71], a mogu se koristiti i druge savremene tehnike prečišćavanja [72]. Pri izboru sistema za prečišćavanje otpadnih voda, treba težiti optimalnom odnosu cena-efikasnost prečišćavanja [73]. To zahteva preliminarnu analizu ekonomske izvodljivosti, tj.



analizu odnosa cena – efekti prečišćavanja [74], za šta se može primeniti posebna metodologija [75]. Pri tome se mora voditi računa o uključivanju činilaca zaštite životne sredine u odlučivanje o zameni zastarele opreme, imajući u vidu tehnološki napredak [76].



## 2. ANALIZA I KONTROLA KVALITETA VODE U PROIZVODNJI PAPIRA

Smanjenje potrošnje sveže vode i zapremine otpadnih voda predstavlja imperativ svake industrijske proizvodnje. U tom cilju, iznalaze se načini za ponovnu upotrebu i/ili recirkulaciju vode koja je već upotrebljena u nekom tehnološkom procesu ili operaciji. Na ovaj način se zatvara kružni tok vode i smanjuje potrošnja sveže vode. Pored dokazanih prednosti, zatvaranje krugotoka vode u proizvodnji papira donosi i različite operativne probleme (neželjeno hemijsko taloženje, slabu retenziju vlakana i punilaca, koroziju opreme, rast mikrobiološke populacije, pojavu mulja i neprijatnih mirisa unutar postrojenja i nečistoće u krajnjem proizvodu). Ovi problemi su uglavnom prouzrokovani povećanjem koncentracije jedinjenja rastvornih u vodi, suspendovanih materija i organskih i neorganskih jedinjenja u koloidnom obliku. Kontrola kvaliteta procesne vode stoga predstavlja najpouzdaniji i najefikasniji način za praćenje ometajućih materija u vodama kružnog toka papirne industrije.

Primenom mera za racionalizaciju potrošnje vode u proizvodnji papira, neophodno je zadržati postojeći kvalitet tehnološke vode i poboljšati kvalitet vode u skladu sa evropskim normama za ispuštanje otpadnih voda. Stoga je neophodno vršiti analizu i kontrolu kvaliteta vode u karakterističnim tačkama tehnološkog procesa, kako bi se mogao predvideti uticaj zatvaranja kružnih tokova vode na kvalitet procesne i otpadne vode, a time i na kvalitet krajnjeg proizvoda.

Pored brojnih ekoloških i ekonomskih prednosti, upotreba recikliranih vlakana iz starog papira kao osnovne sirovine u papirnoj industriji, donosi i brojne negativne efekte u proizvodnji, jer se sa sirovinom u sistem unose razne zagađujuće materije [22].

Sistematsko praćenje kvaliteta vode u proizvodnji papira predstavlja prioritetan zadatak u rešavanju operativnih problema vezanih za smanjenje stepena zagađenosti procesne i otpadne vode. Analiza vode i kontrola njenog kvaliteta daju polazne podatke potrebne za sprovođenje tehničko-tehnoloških mera racionalizacije potrošnje vode i povećanja efikasnosti proizvodnje. Upravo je zato kontrola kvaliteta vode u papirnoj industriji važan zadatak analitičke hemije koji se može ostvariti primenom njenih savremenih metoda.



## 2.1. METODE ODREĐIVANJA PARAMETARA KVALITETA VODE

Izbor parametara kvaliteta za bilo koju vodu zavisi od potreba korišćenja ispitivane vode. Pravilan izbor parametara vode treba da omogući karakterizaciju ispitivane vode na efikasan i ekonomičan način. Za svaki parametar vode mora se poznavati njegovo značenje, poreklo i mogućnost transformisanja u akvatičnom sistemu, kao i uobičajeni opsezi vrednosti parametra u prirodnim i otpadnim vodama. Takođe, neophodno je definisati i potrebe za postupanjem i eventualnim posebnim tretmanom uzorka vode.

Određivanjem parametara kvaliteta vode, tj. kvalitativnom i kvantitativnom analizom vode bavi se analitička hemija. To je nauka koja izučava teorijske i praktične osnove hemijske analize različitih materijala u svim agregatnim stanjima. Praktičan zadatak analitičke hemije je određivanje hemijskog sastava uzorka vode, tj. dokazivanje prisustva različitih primesa u vodi. Za potrebe karakterizacije vode, najveći značaj ima analitička hemija, koja podrazumeva kvalitativnu i kvantitativnu hemijsku analizu [77, 78].

Kvalitativna hemijska analiza (lat. *qualitas* - svojstvo, odlika, vrednost) bavi se dokazivanjem hemijskih elemenata i jedinjenja i daje odgovore na pitanje od čega se sastoji neki uzorak [78]. Kvalitativna analiza ukazuje na prisustvo određenih elemenata, funkcionalnih grupa, delova molekula u supstanci, kao i pojedinačnih hemijskih jedinjenja u analiziranoj smeši. Kvalitativna analiza obično prethodi kvantitativnoj analizi.

Kvantitativna hemijska analiza (lat. *quantitas* - količina) bavi se određivanjem sadržaja elemenata i jedinjenja u uzorku i daje odgovore na pitanje koliko ima ispitivanog sastojka u uzorku. Za pouzdano i potpuno određivanje kvantitativnog sastava nekog uzorka primenjuju se hemijske, fizičko-hemijske i fizičke metode analize. Sve ove metode zasnivaju se na merenju veličina koje su u direktnoj vezi sa sastavom ispitivanog uzorka i koncentracijom pojedinih komponenti.

Hemijska analiza predstavlja metodu analitičke hemije koja omogućava utvrđivanje hemijskog sastava analiziranog uzorka i predstavlja deo sveobuhvatne analitičke metodologije [79, 80]. Sa druge strane, analitička metodologija predstavlja izbor najbolje kombinacije metoda i postupaka u cilju dobijanja pouzdanog i reproduktivnog rezultata. Najširi pojam je metodologija - ona predstavlja skup više metoda neophodnih za izvođenje celokupne analize od uzorkovanja do obrade rezultata. Metoda je skup više utvrđenih postupaka neophodnih za izvođenje analize.

Postupak (ili procedura) je najuži pojam analitičke hemije. U postupku se daje detaljan opis instrukcija za praktično izvođenje analize, odnosno opis načina



izvođenja neke hemijske reakcije ili neke fizičko-hemijske promene. Postupak tj. procedura su u osnovi svake hemijske analize. Tehnika obuhvata principe na osnovu kojih je grupa metoda zasnovana (hemijske, fizičke, optičke, hibridne).

Osnovni cilj hemijske analize je identifikacija određene supstance u ispitivanom uzorku i određivanje njenog sadržaja. Kvantitativnoj hemijskoj analizi vode prethodi standardna metodologija koja se sastoji iz sledećih faza:

- uzorkovanje vode za analizu,
- tačno merenje mase ili zapremine uzorka i
- priprema uzorka (ako je potrebna).

Zatim sledi izbor metode određivanja i niza postupaka koji čine ukupan tok kvantitativne hemijske analize, kao što su:

- razdvajanje elemenata i jedinjenja u uzorku,
- uklanjanje ili maskiranje ometajućih elemenata i
- merenje.

Na kraju sledi:

- obrada rezultata određivanja,
- donošenje zaključaka i
- verifikacija rezultata.

### **2.1.1. Analitičke metode za kontrolu kvaliteta vode**

U cilju određivanja ključnih fizičko-hemijskih parametara kvaliteta procesne i otpadne vode koriste se metode klasične hemijske analize i instrumentalne metode. Instrumentalne metode se primenjuju za određivanje hemijskog sastava analiziranog uzorka na bazi merenja vrednosti izabrane fizičke osobine. Za potrebe instrumentalnih metoda se mogu koristiti različite fizičke osobine, tako da su i same instrumentalne metode vrlo raznovrsne [81].

U poređenju sa klasičnim metodama hemijske analize (kao što su npr. gravimetrija i volumetrija), instrumentalne metode imaju brojne prednosti, ali i nedostatke. Što se vremena analize tiče, instrumentalne metode karakteriše relativno kratko vreme analize, ali često duga i mukotrpa priprema metode (standardizacija i kalibracija instrumenta), što je isplativo samo za potrebe većeg broja sličnih analiza.

Jedan od najvećih operativnih problema u klasičnoj hemijskoj analizi je određivanje koncentracije jedne komponente u prisustvu mnogo drugih (ometajućih) komponenti, posebno kada je razdvajanje komponenti dosta komplikovano. Ukoliko se ipak mora primeniti razdvajanje komponenti, tu postoji veća podložnost grešci i gubitak u vremenu.

Kod primene većine instrumentalnih metoda nije potrebno razdvajanje komponenti, jer su instrumentalne metode u većini slučajeva selektivne (potpuno selektivne ili u velikoj meri selektivne). Instrumentalne metode uglavnom karakteriše veća tačnost u odnosu na klasične metode hemijske analize. Što se



tiče preciznosti, tj. mere produktivnosti serije merenja, instrumentalne metode su gotovo uvek preciznije od metoda klasične hemijske analize. Pri određivanju niskih koncentracija, veća tačnost merenja je kod instrumentalnih metoda, dok je kod visokih koncentracija obrnuto - veća tačnost je kod metoda klasične hemijske analize. Stoga je najšira primena instrumentalnih metoda upravo za određivanje supstanci u niskim koncentracijama (reda veličine *ppm* - *parts per milion* i *ppb* - *parts per billion*), odakle proističe njihova očigledna prednost nad metodama klasične hemijske analize. Za potrebe instrumentalnih analiza potrebna je mala količina uzorka, što često može biti od velikog značaja kod analize dragocenih uzoraka.

Fizičke osobine koje mogu biti osnova za neku instrumentalnu metodu mogu se svrstati u dve kategorije: nespecifične i specifične. U nespecifične fizičke veličine spadaju molekulska masa, indeks prelamanja svetlosti, gustina i sl., dok se kao specifične fizičke veličine mogu koristiti npr. emisioni ili infracrveni spektar. Određena supstanca može da se identifikuje ili samo pomoću jedne (izabrane) specifične osobine ili pomoću kombinacije dve ili više nespecifičnih osobina (npr. kombinacija indeksa refrakcije i molekulske mase).

Metode koje se koriste za određivanje izabranih parametara vode zavise od dostupne opreme i reagenata, raspoloživosti tehničkog osoblja i njihovog stepena obučenosti, kao i od zahtevane tačnosti u prikazivanju rezultata. Izvod iz osnovnih analitičkih metoda za određivanje najznačajnijih parametara kvaliteta vode dat je u tabeli II-7. Pregled tehnika predtretmana i čuvanja uzoraka za različite analize dat je u tabeli II-8.



Tabela II-7. Osnovne analitičke metode za određivanje parametara kvaliteta vode [82, 25]

| Parametar   | Jednostavne metode |           |          |               |                       |                     | Savremene metode |               |     |        |                      | Sofisticirane metode |         |    |    |
|---|--------------------|-----------|----------|---------------|-----------------------|---------------------|------------------|---------------|-----|--------|----------------------|----------------------|---------|----|----|
|   | Gravimetrija       | Titracija | Vizualno | Fotometrijski | Elektrohemijska sonda | Plamena fotometrija | UV-VIS i IR      | Fluorimetrija | AES | AAS GC | Ubrizgavanje protoka | Striping VA          | ICP-AES | IC | LC |
| Ostatak po uparavanju   | L                  |           |          |               |                       |                     |                  |               |     |        |                      |                      |         |    |    |
| Suspendovane materije   |                    |           | F        | FL            |                       |                     |                  |               |     |        |                      |                      |         |    |    |
| Elektroprovodljivost  |                    |           |          |               | FL                    |                     |                  |               |     |        |                      |                      |         |    |    |
| pH vrednost   |                    |           | F        |               | FL                    |                     |                  |               |     |        |                      |                      |         |    |    |
| Aciditet, alkalitet   |                    | L         |          |               |                       |                     |                  |               |     |        |                      |                      |         |    |    |
| Rastvoreni kiseonik   |                    | L         |          |               | F                     |                     |                  |               |     |        |                      |                      |         |    |    |
| CO <sub>2</sub>   |                    | L         |          |               | F                     |                     |                  |               |     |        |                      |                      |         |    |    |
| Tvrdoća   |                    | L         |          |               |                       |                     |                  |               |     |        |                      |                      |         |    |    |
| Hlorofil a  |                    |           |          | L             |                       |                     | L                | FL            |     |        |                      |                      |         |    |    |
| Nutrijenti (NO <sub>3</sub> <sup>-</sup> , NH <sub>4</sub> <sup>+</sup> , PO <sub>4</sub> <sup>3-</sup> , ukupni P) |                    |           | F        | L             | FL                    |                     |                  |               |     | L      |                      |                      |         | L  |    |
| Organska materija (TOC, HPK, BPK)   |                    | L         |          |               | FL                    |                     | L                |               |     |        |                      |                      |         |    |    |
| Glavni katjoni  |                    |           | F        |               | FL                    | L                   |                  |               |     | L      |                      |                      |         | L  |    |
| Glavni anjoni   |                    | L         | F        | L             | FL                    |                     |                  |               |     |        |                      |                      |         | L  |    |
| Sulfidi   |                    | L         |          | L             |                       |                     |                  |               |     |        |                      |                      |         | L  |    |
| Silicijum   |                    |           |          | L             |                       |                     |                  |               |     |        |                      |                      |         |    |    |
| Fluoridi  |                    |           |          | L             | FL                    |                     |                  |               |     |        |                      |                      |         | L  |    |
| Bor   |                    |           |          | L             |                       |                     |                  |               |     |        |                      |                      |         |    |    |
| Cijanidi  |                    |           |          | L             |                       |                     |                  |               |     | L      |                      |                      |         | L  |    |
| Elementi u tragovima  |                    |           | F        | L             |                       |                     |                  |               | L   | L      | L                    | L                    | L       |    |    |
| Mineralna ulja  | L                  |           |          |               |                       |                     | L                | L             |     |        |                      |                      |         |    |    |
| Fenoli  |                    |           |          | L             |                       |                     |                  |               |     | L      |                      |                      |         |    | L  |
| Pesticidi   |                    |           |          |               |                       |                     |                  |               |     | L      |                      |                      |         |    | L  |
| Površinski aktivne materije   |                    |           | F        | L             |                       |                     |                  |               |     |        | L                    |                      |         |    |    |

F -Field methods –  
 L -Laboratory methods –  
 UV-VIS -Ultraviolet and visual spectrophotometry –  
 IR -Infra-red spectrography –  
 AES -Atomic emission spectrophotometry –  
 AAS -Atomic absorption spectrophotometry –  
 GC -Gas chromatography –  
 VA -Voltammetry –  
 ICP-AES-Inductively coupled plasma atomic emission spectrophotometry –  
 IC -Ion chromatography –  
 LC -Liquid chromatography –  
 GC/MS -Gas chromatography/mass spectrometry –

Određivanje na licu mesta  
 Laboratorijsko određivanje  
 UV i vidljiva spektrofotometrija  
 Infra-crvena spektrofotografija  
 Atomska emisiona spektrofotometrija  
 Atomska apsorpciona spektrofotometrija  
 Gasna hromatografija  
 Voltometrija  
 Indukovana plazma sa atomskom emisionom spektrofotometrijom  
 Jonska hromatografija  
 Tečna hromatografija  
 Gasna hromatografija/masena spektrometrija





Tabela II-8. Tehnike predtretmana i čuvanja uzoraka [82, 25]

| Parametar   | Predtretman uzorka |            |                        |               |              |                          | Materijal posude za čuvanje uzorka |                  | Uslovi čuvanja |                      |                          | Maksimalno vreme čuvanja do analize |         |        |           |                |
|---|--------------------|------------|------------------------|---------------|--------------|--------------------------|------------------------------------|------------------|----------------|----------------------|--------------------------|-------------------------------------|---------|--------|-----------|----------------|
|   | Bez                | Filtracija | Hemijska stabilizacija | Acidifikacija | Alkalizacija | Ekstrakcija rastvaračima | Staklo                             | Polietilen (PET) | U tami         | Na hladnom (oko 4°C) | Zamrzavanje (max. -15°C) | Što kraće                           | 24 časa | 3 dana | 1 sedmica | 3 sedmice      |
| Ostatak po uparavanju   | x                  |            |                        |               |              |                          | x                                  |                  |                |                      |                          | x                                   |         |        |           |                |
| Suspendovane materije   | x                  |            |                        |               |              |                          | x                                  | x                | x              |                      |                          |                                     | x       |        |           |                |
| Elektroprovodljivost  |                    | x          |                        |               |              |                          | x                                  | x                |                |                      |                          |                                     | x       |        |           |                |
| pH vrednost   | x                  |            |                        |               |              |                          | x                                  | x                |                |                      |                          | x                                   |         |        |           |                |
| Aciditet, alkalitet   | x                  |            |                        |               |              |                          | x                                  | x                |                |                      |                          | x                                   |         |        |           |                |
| Rastvoreni kiseonik, (Winkler-ova metoda)   |                    |            | x                      |               |              |                          |                                    |                  | x              |                      |                          | x                                   |         |        |           |                |
| CO <sub>2</sub>   | x                  |            |                        |               |              |                          | x                                  |                  |                |                      |                          | x                                   |         |        |           |                |
| Tvrdoća   |                    | x          |                        |               |              |                          | x                                  | x                |                |                      |                          |                                     |         |        |           |                |
| Hlorofil a  |                    |            | x                      |               |              |                          |                                    | x                | x              | x                    |                          | x                                   |         |        |           |                |
| Hlorofil a i organski ugljenik  |                    | x          |                        |               |              |                          |                                    |                  |                |                      | x                        |                                     |         |        |           | x <sup>1</sup> |
| Nutrijenti (NO <sub>3</sub> <sup>-</sup> , NH <sub>4</sub> <sup>+</sup> , PO <sub>4</sub> <sup>3-</sup> , ukupni P) |                    |            | x                      |               |              |                          | x                                  |                  | x              | x                    |                          |                                     | x       |        |           |                |
| TOC   |                    |            |                        | x             |              |                          | x                                  |                  | x              | x                    |                          |                                     |         |        | x         |                |
| HPK   |                    |            |                        | x             |              |                          | x                                  |                  |                | x                    |                          |                                     | x       |        |           |                |
| BPK   | x                  |            |                        |               |              |                          | x                                  |                  | x              | x                    |                          | x                                   |         |        |           |                |
| Na <sup>+</sup> , K <sup>+</sup>  |                    | x          |                        |               |              |                          |                                    | x                |                |                      |                          |                                     |         |        |           |                |
| Ca <sup>2+</sup> , Mg <sup>2+</sup>   |                    | x          |                        | x             |              |                          |                                    | x                |                |                      |                          |                                     |         |        |           |                |
| Glavni anjoni   | x                  |            |                        |               |              |                          | x                                  | x                |                |                      |                          |                                     |         |        |           |                |
| Sulfidi   |                    |            | x                      |               |              |                          | x                                  |                  | x              |                      |                          |                                     |         | x      |           |                |
| Silicijum   | x                  |            |                        |               |              |                          |                                    | x                | x              | x                    |                          |                                     |         |        | x         |                |
| Fluorid   | x                  |            |                        |               |              |                          |                                    | x                |                |                      |                          |                                     |         |        | x         |                |
| Bor   | x                  |            |                        |               |              |                          |                                    | x                |                |                      |                          |                                     |         |        |           |                |
| Cijanidi  |                    |            |                        |               | x            |                          |                                    | x                |                | x                    |                          | x                                   |         |        |           |                |
| Elementi u tragovima (rastvoreni)   |                    | x          |                        | x             |              |                          |                                    | x                |                |                      |                          |                                     |         |        |           |                |
| Mineralna ulja  |                    |            |                        |               |              | x                        | x                                  |                  | x              | x                    |                          |                                     |         |        |           |                |
| Fenoli  |                    |            |                        |               | x            |                          | x                                  |                  |                | x                    |                          |                                     |         | x      |           |                |
| Pesticidi   |                    |            |                        |               |              | x                        | x                                  |                  |                |                      | x                        |                                     |         |        |           | x              |
| Ostali organski mikropolutanti  |                    |            |                        |               |              | x                        | x                                  |                  |                | x                    |                          |                                     |         | x      |           |                |

<sup>1</sup> Kada je uzorak zamrznut  
U poljima gde nema nikakvog znaka, nisu potrebni posebni uslovi za čuvanje ili predtretman uzorka. U nekim slučajevima (posebno kada se određuju metali u tragovima i organski mikropolutanti), boce za uzorke se moraju dodatno oprati pre uzorkovanja.



## 2.2. KONTROLA KVALITETA VODE U PROIZVODNJI PAPIRA

Analiza procesnih i otpadnih voda u proizvodnji papira danas je još uvek uglavnom zasnovana na metodama određivanja zbirnih parametara [83]. Iako su zbirni parametri voda korisni za kontrolu procesa proizvodnje papira, oni su oskudni u pogledu prirode (vrste) primesa u vodi i ne obezbeđuju podatke o pojedinačnim komponentama. U velikoj raznovrsnosti dostupnih metoda za analizu vode, one najčešće korišćene su prikazane u tabeli II-7 (poglavlje 2.1.1).

Za određivanje zbirnih parametara kvaliteta vode u industriji papira, razvijene su standardne metode od strane Međunarodne organizacije za standarde (*ISO, International Standard Organization*) i drugih međunarodnih organizacija koje se bave papirnom industrijom i koje su razvile sopstvene standardne metode analize kao što su:

- *SCAN* test metode, za celulozno-papirnu industriju i proizvodnju kartona u Finskoj, Norveškoj i Švedskoj;
- *TAPPI* test metode, koje je razvila vodeća svetska asocijacija u celulozno-papirnoj industriji - *Technical Association of the Pulp and Paper Industry* (Tehnička asocijacija celulozno-papirne industrije);
- *CPPA* test metode, koje je razvila kanadska asocijacija za celulozu i papir (*The Canadian Pulp and Paper Association, CPPA*) i
- *APPITA* test metode, razvijene od strane australijsko-novozelandske tehničke asocijacije za celulozno-papirnu industriju (*Technical Association of the Australian and New Zealand Pulp and Paper Industry*).

Jednu od najkompleksnijih analiza u karakterizaciji procesnih i otpadnih voda industrije papira predstavlja razdvajanje koloidnih i rastvorenih materija i određivanje sadržaja smolnih i masnih kiselina [83]. Organske kiseline iz smole (eng. *resin acids* - RAs), predstavljaju uobičajena jedinjenja u procesnim vodama celulozno-papirne industrije, s obzirom na to da potiču iz drveta kao sirovine za dobijanje celulozних vlakana [84]. Ove materije, u obliku vodenog rastvora ili disperzije u vodama kružnog toka, prouzrokuju zastoje u radu mašina, utiču na smanjenje kvaliteta finalnog proizvoda i stvaraju probleme u akvatičnim sistemima koji služe kao prijemnici otpadnih voda. Za određivanje ovih materija u procesnim i otpadnim vodama celulozno-papirne industrije najrelevantnije analitičke metode su gasna hromatografija (GC) kuplovana sa plameno-jonskom detekcijom (eng. *flame ionisation detection, FID*), zatim elektron-zadržavajuća detekcija (eng. *electron capture detection, ECD*) ili masena spektroskopija (MS). Nedavno su se za potrebe određivanja organskih kiselina iz smola razvile i alternativne metode koje koriste tečnu hromatografiju (LC), visoko-efikasnu tečnu hromatografiju (HPLC) ili kapilarnu elektroforezu (CE) [85, 86]. Od svih navedenih tehnika za analizu smolnih kiselina, najširu primenu je našla gasna hromatografija, obzirom na to da omogućava visoku selektivnost i osetljivost, iako je potrebna prethodna priprema uzorka (derivatizacija) i nešto duže trajanje analize [83]. Pri korišćenju tečne



hromatografije, derivatizacija je takođe neophodna ukoliko se koriste spektrofotometrijski detektori. Ipak, najbrža analiza sa minimalnom pripremom uzoraka i niskom granicom određivanja, postiže se kada je LC tehnika kuplovana sa masenom spektroskopijom [83]. Međutim, dodatna istraživanja su neophodna u polju hromatografskog razdvajanja ne-aromatičnih smolnih kiselina LC metodom, obzirom na to da praćenje prisustva i sadržaja individualnih vrsta još uvek nije moguće metodom LC.

Procenjeni broj merenja parametara kvaliteta vode na jednoj papir mašini u toku jednog dana može iznositi i do 1.500–2.000 [86, 87]. Uobičajeno je da se merenjima određuju zbirni parametri vode (uglavnom fizički parametri), za šta se primenjuju osnovne metode analize vode. Ove metode su jednostavne i brze, pa se tradicionalno koriste u analizi procesnih i otpadnih voda papirne industrije. On-line merenja su najčešće fokusirana na monitoring pH vrednosti i elektroprovodljivosti [86, 87]. Međutim, rezultati dobijeni ovim merenjima ne obezbeđuju informaciju o sadržaju individualnih jona i hemijskih jedinjenja u vodi. Stoga postoji potreba za separacionim tehnikama kao što su jonska hromatografija ili kapilarna elektroforeza (eng. *capillary electrophoresis*, CE), koje bi omogućile određivanje sadržaja pojedinačnih jona u vodi [86, 88]. Kapilarna elektroforeza je obećavajuća analitička tehnika za procesne vode industrije celuloze, obzirom na to da su njome postignuta zadovoljavajuća razdvajanja, ali su dodatna istraživanja potrebna u smislu poboljšanja granice određivanja i primene na realne uzorke vode [89, 90]. Imajući u vidu sve navedene činjenice, za analizu smolnih kiselina se preporučuje masena spektroskopija, obzirom na to da je kod nje izbegnuta pogrešna pozitivna identifikacija, tj. postignuta je nedvosmislena identifikacija [86]. Do sada su za analizu smolnih kiselina najviše korišćene tehnike koje ne podrazumevaju masenu spektroskopiju verovatno iz razloga nedostatka analitičke kontrole u celulozno-papirnoj industriji, u kojoj se merenja uglavnom vrše sa stanovišta inženjerske prakse i praćenja procesa.

Za kontrolu kvaliteta vode u proizvodnji papira, od metoda za određivanje hemijskih parametara vode, najčešće se koriste elektroanalitičke metode za *on-line* merenja, koje podrazumevaju:

- merenje pH vrednosti (potenciometrija),
- merenje elektroprovodljivosti (konduktometrija) i
- određivanje sadržaja rastvorenog kiseonika (potenciometrija).

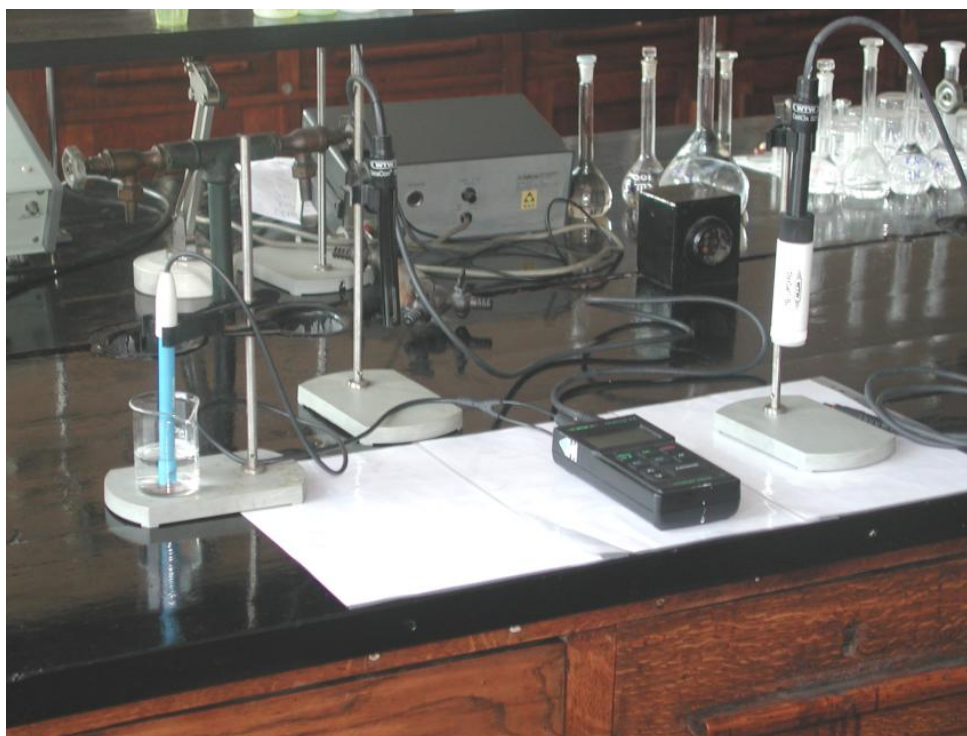
Navedeni parametri vode predstavljaju zbirne fizičko-hemijske parametre koji se određuju u cilju standardne kontrole kvaliteta vode. Često se kao dodatni parametar određuje i temperatura procesne vode, koja ima presudni značaj u racionalizaciji potrošnje sirovina i energije u proizvodnji papira.

Senzori koji se koriste za *on-line* merenja proizvodnih parametara i kvaliteta vode u papirnoj industriji, predstavljaju osnov za primenu strategije kontrole kvaliteta i postizanja održive proizvodnje [91]. Neki od senzora se već dugi niz godina koriste kao standardni senzori u industrijskim postrojenjima za



prečišćavanje otpadnih voda, kao što su na primer senzori za merenje sadržaja rastvorenog kiseonika i merenje pH vrednosti. Postoje i noviji senzori koji su tek na pragu komercijalne upotrebe – senzori za određivanje ukupnog organskog ugljenika (TOC), hemijske potrošnje kiseonika (COD) i sadržaja fosfata i amonijum-jona [92]. Senzori se mogu nabaviti kod različitih proizvođača, a njihovo funkcionisanje je bazirano na različitim mehanizmima merenja. Najveći broj senzora za amonijum-jon radi u opsegu koncentracija 0 - 20 mg NH<sub>4</sub>-N/L i sa granicom određivanja nižom od 0,05 - 0,1 mg NH<sub>4</sub>-N/L [92]. Senzori za merenje sadržaja fosfata obično mere koncentracije u opsegu 0 - 10 mg PO<sub>4</sub>-P/L, sa granicom određivanja nižom od 0,01 – 0,05 mg PO<sub>4</sub>-P/L. Obe vrste senzora karakteriše dugo vreme odgovora (5 do 15 minuta). Senzori za određivanje TOC i COD vrednosti mogu se koristiti samo za procenu hemijske potrošnje kiseonika u vodenom toku. Uobičajeni merni opseg za TOC senzore je 0-20000 mg/L.

Brzo i pouzdano merenje nekoliko osnovnih fizičko-hemijskih parametra vode (na mestu uzorkovanja) može se sprovesti upotrebom malih prenosnih uređaja sa sensorima za merenje temperature, pH vrednosti, elektroprovodljivosti i sadržaja rastvorenog kiseonika. Primer takvog uređaja je univerzalni uređaj za analizu vode *WTW Multiline P4 – Universal Meter* (u daljem tekstu WTW P4), koji je prikazan na slici II-10.



**Slika II-10.** Prenosni merni uređaj WTW P4 za analizu vode, TMF, Beograd

WTW P4 predstavlja uređaj za merenje nekoliko osnovnih parametara vode:

1. temperature (°C),
2. pH vrednosti,

3. elektroprovodljivosti ( $\mu\text{S}/\text{cm}$ ) i
4. sadržaja rastvorenog kiseonika ( $\text{mg}/\text{L}$ ).

Uređaj WTW P4 se sastoji iz kućišta i tri merne elektrode. Na kućištu se nalazi digitalni displej za očitavanje izmerenih vrednosti, kao i tasteri za izbor radnog režima.

Temperatura i pH vrednost vode mere se priključivanjem elektrode *pH-Electrode SenTix* za kućište uređaja. Na elektrodi za merenje pH vrednosti, postavljen je i senzor za merenje temperature. Opseg merenja pH vrednosti iznosi 0 – 14, a temperature 0 - 80 °C. Elektroda se čuva u plastičnom poklopcu koji je napunjen rastvorom KCl koncentracije 3 mol/dm<sup>3</sup>. Za potrebe merenja elektroda se ispira destilovanom vodom i suši, a zatim uranja u uzorak vode koja se analizira.

Uređaj automatski prepoznaje koji od senzora (elektroda) je priključen i na osnovu toga nudi merenje određenog parametra. Ukoliko su na instrument priključena dva različita merna senzora (na primer senzori za merenje pH vrednosti i elektroprovodljivosti), željeni parametar se bira pomoću tastera za glavni meni, na kome prikazano: **pH/mV O<sub>2</sub> χ**.

Za potrebe merenja na terenu, uređaj se može spakovati u prenosni plastični kofer. Kalibraciju je dovoljno vršiti jedanput mesečno, i to ukoliko se merenja vrše često. Kalibracija uređaja se vrši za sve parametre osim za temperaturu, za koju se vrši automatska kalibracija.



### 3. JONSKA HROMATOGRFIJA

Hromatografija predstavlja fizičku metodu za razdvajanje i kvantifikaciju komponenata smeše, koje se raspodeljuju između dve faze [93]. Jedna faza je nepokretna i sa relativno velikom površinom, dok je druga faza pokretna (mobilna). Nepokretna faza može da bude čvrsta materija ili tečnost, dok je pokretna faza obično tečnost ili gas. Jonska hromatografija spada u grupu instrumentalnih metoda hemijske analize, koje zbog svoje visoke efikasnosti i pouzdanosti sve više potiskuju klasične metode hemijske analize [94].

Početak hromatografije se povezuje sa radom ruskog naučnika Cveta (Tswett), koji je 1906. godine prvi opisao određivanje pojedinih komponenti hromatografskim razdvajanjem [93]. U svojoj prvoj publikaciji Cvet je napisao: *“Ako se rastvor hlorofila u petroletru propusti kroz kolonu adsorbensa (kalcijum-karbonat kojim su napunjene staklene cevi), tada se pigmenti, u zavisnosti od sklonosti ka adsorpciji, razdvoje u različito obojene zone poređane od vrha do dna kolone; pigmenti koji se jače adsorbuju istiskuju naniže one koji su slabije adsorbovani. Slično rastavljanju svetlosnog zraka na svoje komponente propuštanjem kroz optičku prizmu, tako se i različite komponente neke smeše razdvajaju na svoje komponente propuštanjem kroz kolonu adsorbensa. Na ovaj način smeše se mogu razdvojiti na komponente i ispitati kvalitativno i kvantitativno. Kolona sa razdvojenim komponentama naziva se hromatografom, a sama metoda hromatografija”*.

Pošto su prvi hromatografski radovi bili vezani za proučavanja prirodnih pigmenata, naziv “hromatografija” potiče od grčkih reči *chromos* (boja) i *graphein* (pisati). Bez obzira na naziv, hromatografskim metodama se danas razdvajaju uglavnom bezbojne supstance.

Primena hromatografije i hromatografskih metoda je uglavnom u razdvajanju smeša najrazličitijih supstanci radi identifikacije pojedinih komponenata ili za utvrđivanje njihove količine. Pored toga, hromatografija se koristi i za uklanjanje pojedinih sastojaka iz neke tečne ili gasovite smeše, kao i za koncentrisanje pojedinih komponenata smeše koje se nalaze u malim količinama i koje je stoga gotovo nemoguće izolovati uobičajenim hemijskim postupcima.

Prednost hromatografije se ogleda u tome što se ovom metodom mogu razdvojiti i smeše onih supstanci koje se hemijskim metodama ili drugim fizičkim metodama ne mogu razdvojiti, pri čemu se u većini slučajeva primenom hromatografskog razdvajanja supstance ne menjaju i time ne troše. Nakon hromatografskog razdvajanja, supstance se mogu izdvojiti u čistom stanju i upotrebiti za analitičke i preparativne svrhe [95].



Klasifikacija hromatografskih metoda razdvajanja može se izvršiti po različitim osnovama. Česta podela u hromatografiji je sledeća [93]:

- Hromatografija u koloni;
- Hromatografija na hartiji;
- Gasna hromatografija;
- Jonska izmena (preteča jonske hromatografije) i
- Ekskluziona hromatografija (molekulska filtracija).

Jonska hromatografija (eng. *Ion Chromatography*, IC) predstavlja savremenu instrumentalnu metodu za hromatografsko razdvajanje jona u rastvoru, i to u uslovima kada se razdvajanje izvodi na koloni pakovanoj čvrstim jonoizmenjivačkim materijalom [96]. Ukoliko se hromatografija definiše u najširem smislu kao proces u kome se separacija odvija usled razlika u pokretljivosti (migraciji) jona, tada se i tehnika kapilarne elektroforeze može podvesti pod jonsku hromatografiju.

Jonska hromatografija predstavlja jednu od nekoliko hromatografskih metoda za razdvajanje komponenti smeša koje se analiziraju u smislu određivanja njihovog sadržaja u smeši. Ova metoda se sve više pokazuje kao značajno i gotovo neophodno sredstvo u savremenoj analitičkoj laboratoriji. Složene smeše anjona ili katjona obično se razdvajaju i kvantitativne količine pojedinačnih jona mere se u relativno kratkom vremenu primenom ove metode. Visoke koncentracije jona u uzorku zahtevaju razblaživanje uzorka pre uvođenja u jonski hromatograf. Međutim, jonska hromatografija je, takođe, idealan način za određivanje jona prisutnih u veoma niskim koncentracijama, nižim od ppb (*part per billion*) nivoa ( $\mu\text{g/L}$ ). Najšira primena jonske hromatografije odnosi se na određivanje neorganskih i relativno malih organskih jona.

Moderna jonska hromatografija se zasniva na čvrstim temeljima dobijenim u toku višegodišnjeg rada u klasičnoj jonoizmenjivačkoj hromatografiji. Odnos između stare jon-izmenjivačke hromatografije i savremene jonske hromatografije je analogan odnosu tečne hromatografije i kasnije razvijene visoko efikasne tečne hromatografije (HPLC) u kojoj su korišćeni automatski detektori a efikasnost razdvajanja je drastično poboljšana [97].

Pored jonske hromatografije, u okviru hromatografskih metoda u primeni su: gasna hromatografija (GC – *Gas Chromatography*), tečna hromatografija (LC – *Liquid Chromatography*), visoko efikasna tečna hromatografija (HPLC – *High Performance Liquid Chromatography*), kao i neke kuplovane tehnike, kao što je na primer gasna ili tečna hromatografija sa masenom spektrometrijom – MS – *Mass Spectrometry* (GC-MS i LC-MS) [98, 81].



### 3.1. OSNOVNI PRINCIPI JONSKE HROMATOGRFIJE

Jonska hromatografija je metoda za određivanje i merenje sadržaja različitih vrsta jona u rastvoru. Zasniva se na principima hromatografske separacije i metodama za detekciju, od kojih je najčešća supresija jonske provodljivosti (lat. *supreso* – prigušivanje). Jonska hromatografija se može primeniti kao konduktometrijska metoda za određivanje provodljivosti, za analizu katjona, odnosno svih neorganskih jona, jer je neuporedivo boljih karakteristika, ima visoku osetljivost, dobru selektivnost i visoku preciznost uz relativno kratko vreme trajanja analize.

Iako izuzetno osetljiva metoda, jonska hromatografija ipak nema dovoljnu osetljivost za analizu tragova jonskih vrsta, jer je značajan uticaj jonske jačine rastvora. U takvim uslovima razdvajanje jona nije zadovoljavajuće. Optimalna koncentracija za određivanje jona je reda veličine ppm (eng. *part per million*). Zbog toga je ova metoda razvijana u pravcu proširivanja opsega određivanja koncentracije do reda veličine ppb (eng. *part per billion*) i ppt (eng. *part per trillion*). Jedan od pravaca usavršavanja ove metode je jonska supresija.

Jonska supresija je fenomen kojim se utiče na provodljivost jona u uzorku. Konduktometrijska supresija uzorka analita bila je značajno unapređenje metode jonske hromatografije. Ona omogućava visoku osetljivost pri otkrivanju razlike u provodljivosti između anjona i mobilne faze eluenta. Zbog toga što je koncentracija eluenta znatno veća u odnosu na koncentraciju anjona, često je teško otkriti blaga opadanja u visoko provodljivom eluentu dok manje provodljivi anjoni prolaze kroz ćeliju za detekciju [99]. Od svog nastanka, konduktometrijska detekcija je postala uobičajeno sredstvo za detekciju anjona, a posebno detekcija supresivne (prigušene) provodljivosti [100, 101].

Joni u rastvoru određene koncentracije mogu provoditi naelektrisanja, sa linearnim odnosom između koncentracije jona i provedene struje. Analit se ponaša kao otpornik struji, a uočava se da važi Omov zakon:

$$R = E / i , \quad (3.1)$$

pri čemu su:

$R$  – otpor,

$E$  – elektromotorna sila,

$i$  – jačina struje.

Provodnost jonskog rastvora,  $S$  je obrnuto proporcionalna otporu,  $R$  prema jednačini:

$$S = 1 / R \quad (3.2)$$





Jedinica za merenje provodnosti je simens (eng. *siemens*, *S*). Specifična provodljivost (ili samo provodljivost) se može odrediti množenjem vrednosti provodnosti, *S* konstantom konduktometrijske ćelije, *K*. Specifična provodljivost je provodljivost merena u standardnoj ćeliji sa elektrodama površine 1 cm<sup>2</sup> koje su postavljene na udaljenosti 1 cm, tako da se meri u jedinicama S/cm:

$$k = K S , \quad (3.3)$$

pri čemu su:

*k* – specifična provodljivost,

*K* – konstanta konduktometrijske ćelije,

*S* – provodnost.

Koncentracija se zatim može izračunati po *Kohlrausch*-ovom zakonu, po kome je ukupna provodljivost rastvora zbir pojedinačnih provodljivosti njegovih jonskih sastojaka, a to je koncentracija pomnožena konstantom jonske granične ekvivalentne provodljivosti svakog jona ( $\lambda^\circ$ ), koja takođe zavisi od temperature:

$$k = \sum_i \frac{\lambda_i^\circ}{10000} c_i \quad (3.4)$$

Iz jednačine 3.4 može se odrediti koncentracija svakog jona, *c<sub>i</sub>* pomoću kalibracione krive.

Nakon što se jonski hromatograf kalibriše standardnim rastvorima poznatih koncentracija jona, ubrizgavaju se nepoznati uzorci, određuju se njihove površine, prema jednačini 3.5 [100]:

$$C = H F D , \quad (3.5)$$

pri čemu su:

*C* – koncentracija,

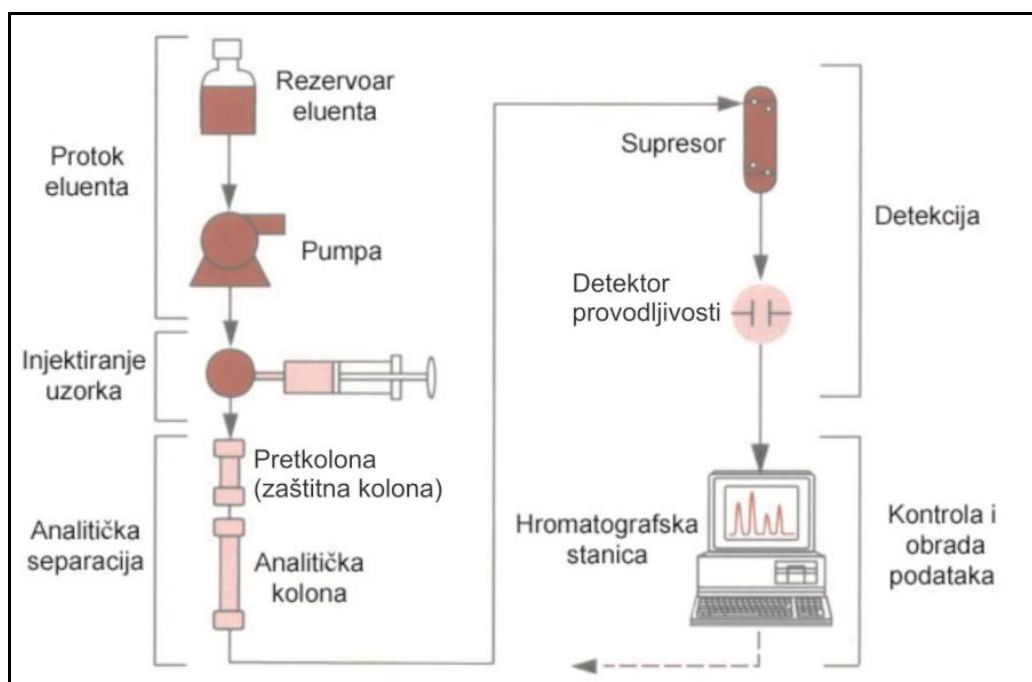
*H* – maksimalna površina (ili visina) hromatografskog pika,

*D* – faktor razblaženja uzorka.



### 3.2. INSTRUMENTI I NAČIN RADA

Kvalitativno i kvantitativno određivanje jonskih vrsta metodom jonske hromatografije, vrši se na specijalnom uređaju koji se naziva jonski hromatograf. Uobičajena konfiguracija sistema za jonsku hromatografiju, kao i faze hromatografske analize prikazani su na slici II-11.

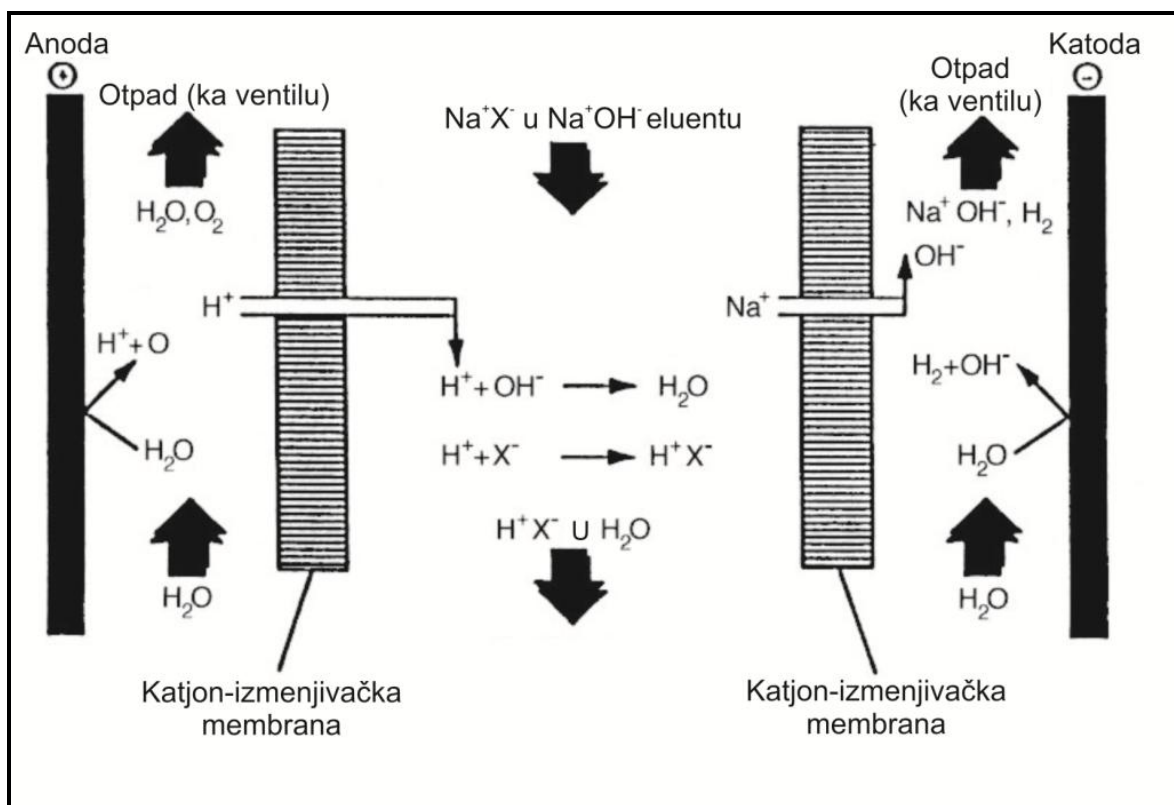


**Slika II-11.** Konfiguracija sistema za jonsku hromatografiju [102]

Razdvajanje jona iz ispitivanog rastvora vrši se na analitičkoj (separacionoj) koloni, dok pretkolona služi kao zaštitna kolona. Analizirani uzorak se prenosi kroz pretkolonu, koja odvaja nečistoće koje bi mogle da oštete separacionu kolonu, a zatim se prenosi kroz glavnu separacionu kolonu. Pretkolona i separaciona kolona za razdvajanje jona su sačinjene od iste polimerne smole za anjonsku izmenu, opremljene anjonskim samoregenerišućim supresorom sa očekivanom provodljivošću šuma od 15 – 20  $\mu\text{S}$ . Eluent koji se najčešće koristi za razdvajanje anjona na ovoj koloni je smeša natrijum karbonata ( $\text{Na}_2\text{CO}_3$ ) i natrijum bikarbonata ( $\text{NaHCO}_3$ ), čiji se odnos u smeši može menjati. On se u okviru modula supresije prevodi u ugljenu kiselinu.

Analiza jona primenom jonske hromatografije odvija se kroz pet faza: injektiranje uzorka, separacija (razdvajanje) jona, supresija, detekcija i snimanje. Uzorak soli u vodenom rastvoru se ubrizgava u tok mobilne faze eluenta. Joni koje treba detektovati mogu se izdvojiti na osnovu svog afiniteta prema osnovnim funkcionalnim grupama smola unutar pretkolone i separacione kolone. Elektronegativniji anjoni, kao što su fluorid i hlorid, eluiraju prvi iz kolone, a krupniji, manje elektronegativni anjoni, kao što su fosfat i sulfat, eluiraju kasnije.

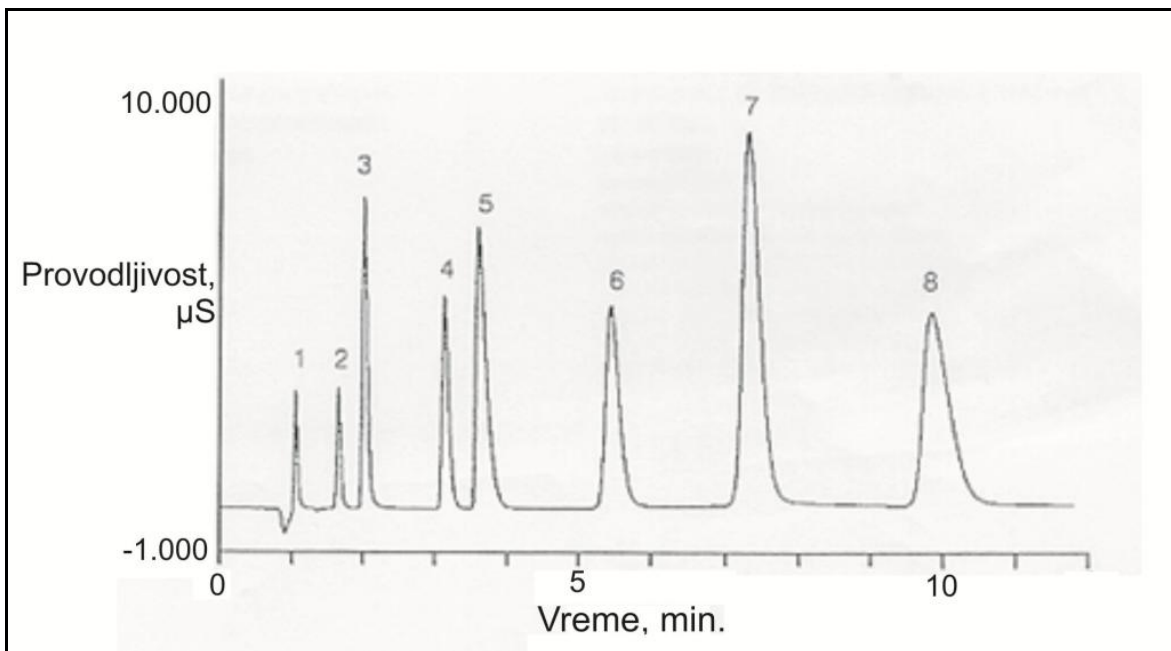
Tokom faze supresije, supresor provodljivosti se koristi za smanjenje provodljivosti osnove (šuma) eluenta, dok se specifična provodljivost analita povećava. Taj proces se odvija pretvaranjem visoko provodljivog eluenta u manje provodljivu kiselu formu, i protonovanjem anjonske soli analita u svoju provodljivu konjugovanu kiselinu. Mehanizam supresije pomoću samo-regenerišućeg anjonskog supresora (ASRS) prikazan je na slici II-12.



**Slika II-12.** Samoregenerišući supresor Dionex sa prikazom anjonske izmene kroz zidove membrane [97]

Vodonik-jon stvoren na anodi prenosi se do katjon-izmenjivačke membrane gde neutrališe osnovu eluenta ( $\text{OH}^-$  jone).  $\text{Na}^+$ -joni bivaju privučeni od strane negativno naelektrisanе katode, prolazeći dalje kroz membranu u katodnoj pregradi i sjedinjuju se sa elektrogenerisanim hidroksid-jonima održavajući elektroneutralnost. Otpadni gasovi, vodonik sa katode i kiseonik sa anode odlaze sa otpadnom vodom ili vodenim rastvorom NaOH. Kao i sa drugim supresorima, i u ovom slučaju signal analiziranih jona biva pojačan povećanjem njihovih provodljivosti. Praktično, visoka provodljivost eluenta se smanjuje skoro na nulu, a provodljivost jona se povećava oko sedam puta.

U fazi detekcije, detektor meri provodljivost analita u odnosu na provodljivost eluenta i registruje vreme zadržavanja (retenciono vreme) i provodljivost za svaku detektovanu jonsku vrstu [103]. Rezultati se dobijaju u vidu grafika, kao što je prikazano na slici II-13.



**Slika II-13.** Hromatogram za standardni rastvor anjona poznatih koncentracija [104]  
 1-fluorid (1,0 mg/L); 2-hlorid (1,5 mg/L); 3-nitrit (7,5 mg/L); 4-bromid (10,0 mg/L);  
 5-nitrat (15,0 mg/L); 6-fosfat (20,0 mg/L); 7-sulfat (25,0 mg/L) i 8-oksalat (25,0 mg/L)

Obzirom na to da je površina tj. visina pika proporcionalna koncentraciji jona u rastvoru, površina pikova može se izračunati, da bi se kasnije dobila koncentracija analita unutar uzorka, u odnosu na standarde, tj. kalibracionu krivu.

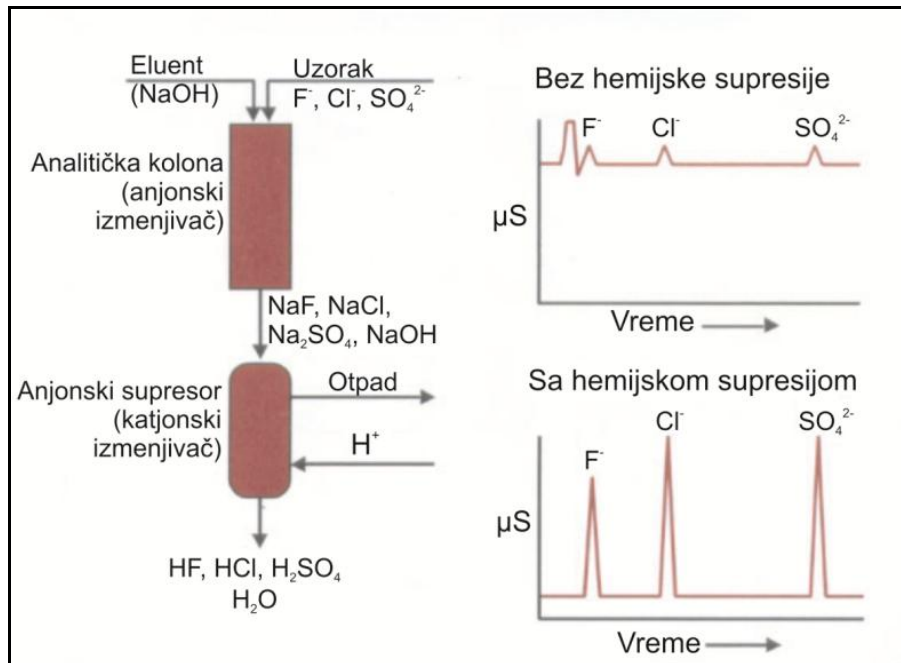
Za precizno određivanje koncentracije jona u rastvoru, potrebno je konstruisati kalibracionu krivu, koja prikazuje koncentracije standardnih rastvora jona u odnosu na površine pikova za određene jone. Površine pikova se izračunavaju prema hromatografu načinjenom prema njihovim specifičnim provodljivostima (u  $\mu\text{S}/\text{cm}$ ). Unutar radnog opsega, korelacija između specifične provodljivosti i koncentracije jona trebalo bi da bude linearna.

### 3.3. METODE I POSTUPCI U JONSKOJ HROMATOGRFIJI

Osnovne komponente uobičajenog sistema za jonsku hromatografiju su prikazane na slici II-11. Najvažniji elementi sistema za jonsku hromatografiju su: inertna slobodna putanja, visoko selektivna polimerna jonoizmenjivačka kolona i supresor eluenta [105]. Supresor smanjuje polazni nivo provodljivosti eluenta (šum), povećava odziv detektora analita i eliminiše sistemske pikove, smanjujući otpornosti, kao što je prikazano na slici II-14.

Najčešće primenjivane metode i postupci u jonskoj hromatografiji su metoda pretkoncentrisanja i postupak direktnog injektiranja sa velikom petljom (obe metode se primenjuju kod određivanja veoma malih koncentracija jona), kao i eliminacija matriksa i prebacivanje kolona [106]. Metode pripreme uzorka vrše

se u cilju povećanja osetljivosti i specifičnosti jonske hromatografije. Ove metode uključuju pretkoncentrisanje i direktno injektiranje pomoću velike injekcione petlje. Za analizu uzoraka nevodenih matriksa, razvijena je tehnika prečišćavanja matriksa.



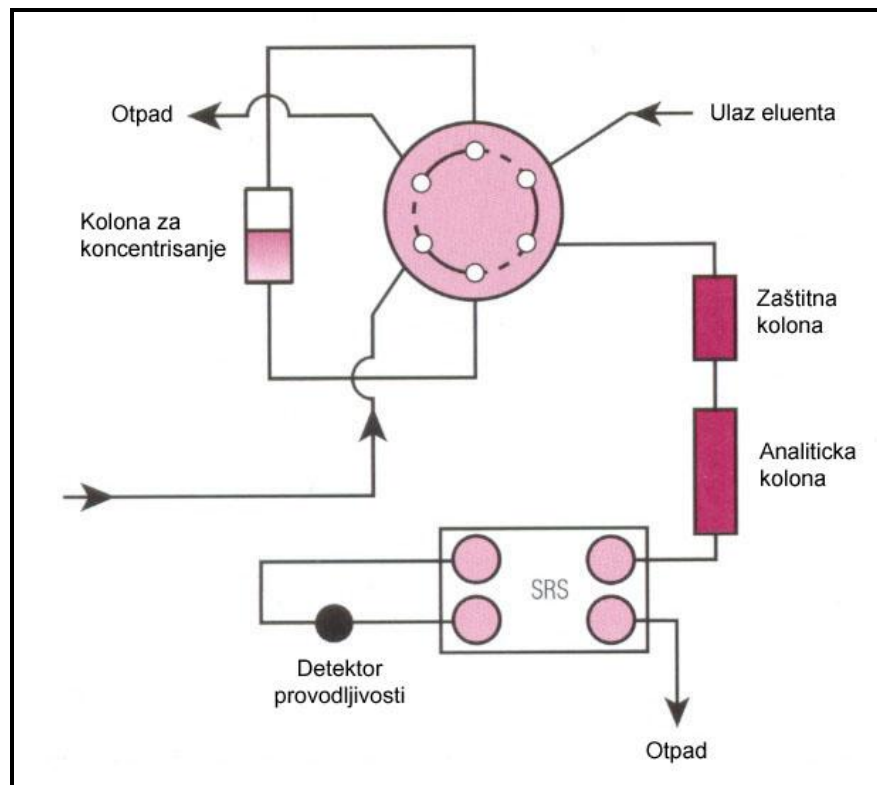
**Slika II-14.** Uloga hemijske supresije u jonskoj hromatografiji [102]

### 3.3.1. Pretkoncentrisanje

Pretkoncentrisanje je tehnika obogaćivanja (koncentrisanja) tragova jona, tako da se dobiju koncentracije ispitivanih jonskih vrsta koje imaju niske granice određivanja. Ovaj postupak koristi posebnu kolonu za koncentrisanje tzv. strip jona u izmerenoj zapremini relativno čistog vodenog rastvora uzorka. Obično, 1-100 mL uzorka se ubacuje u kolonu za pretkoncentrisanje za naknadnu analizu.

Na slici II-15 je prikazan tipičan IC sistem sa pretkoncentrisanjem, koji pokazuje koncentrisanje uzoraka jona u koloni. Posle koncentrisanja, protok eluenta je povratan i joni koji se ispituju bivaju eluirani i pomereni ka analitičkoj koloni za separaciju, supresiju i detekciju.

Za koncentrisanje analita u koloni za koncentrisanje, analiti moraju biti prisutni u matriksu sa relativno niskom jonskom jačinom. Visoka jonska jačina uzorka može delovati kao eluent i sprečiti zadržavanje analita u koloni za koncentrisanje.

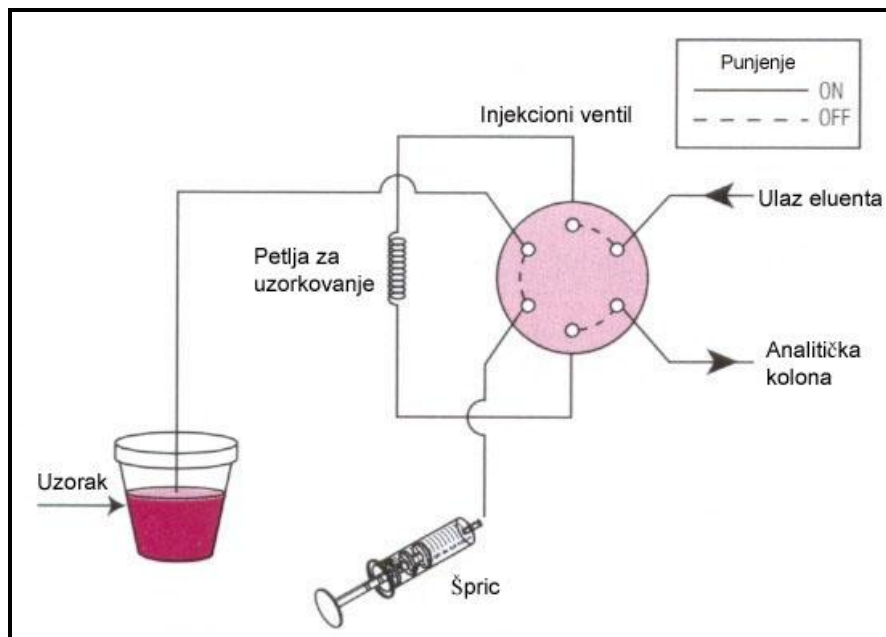


**Slika II-15.** Pretkoncentrisanje uzorka u jonskoj hromatografiji [102]

Kolona za koncentrisanje ima određeni kapacitet. Proboj zapremine, koja predstavlja zapreminu uzorka prouzrokuje eluiranje ispitivanih jona sa kolone za koncentrisanje i zato mora unapred biti tačno određena, tako da obezbedi kvantitativno zadržavanje ispitivanih analita na koloni. Primenom pretkoncentrisanja, moguće je postići osetljivost i do nivoa koncentracije čiji je red veličine ppt (ng/L).

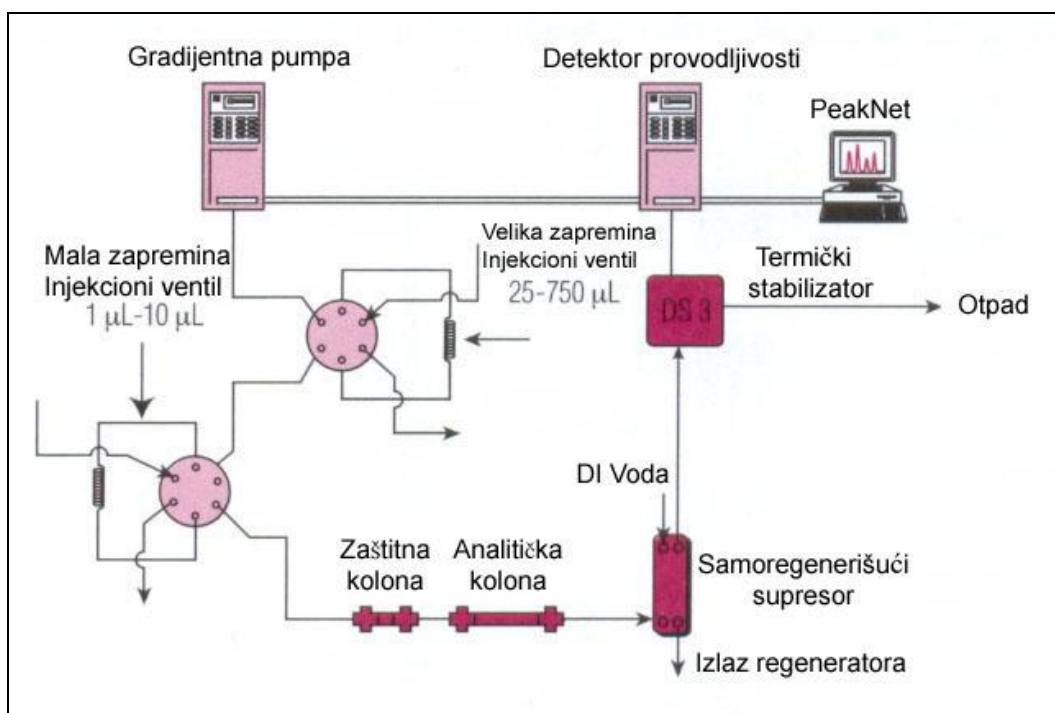
### 3.3.2. Postupak direktnog injektiranja sa velikom petljom

Za poboljšanje osetljivosti metode do nivoa najnižih koncentracija ( $\mu\text{g/L}$  – ppb), postupak injektiranja pomoću velike petlje (obično  $750 \mu\text{L}$ ) je veoma pogodan, jer se na ovaj način isključuje pretkoncentrisanje, koje zahteva posebne delove sistema kao što su kolona za koncentrisanje, pumpa za unošenje uzorka, poseban ventil (razvodnik), kao i dodatno vreme za usisavanje uzorka u kolonu. Postupak direktnog injektiranja pomoću velike petlje je hromatografska metoda kojom se oslobađa inicijalna koncentracija jakog eluenta za razdvajanje blisko eluirajućih jona, kao što su: fluoridi, glikolati i acetati. Koncentracija eluenta je zatim povećana za eluiranje mnogo jače razdvojenih jona kao npr. nitrata, fosfata i sulfata. Slika II-16 prikazuje tehniku injektiranja uzorka kada je špric korišćen za direktno injektiranje uzorka.



**Slika II-16.** Tehnika direktnog injektiranja pomoću šprica [102]

Slika II-17 prikazuje tipičan sistem jonske hromatografije za direktno injektiranje velike zapremine uzorka primenom velike petlje.



**Slika II-17.** Šema jonskog hromatografskog sistema sa velikom petljom [102]

Uporedni pregled postupaka u jonskoj hromatografiji dat je u tabeli II-8.

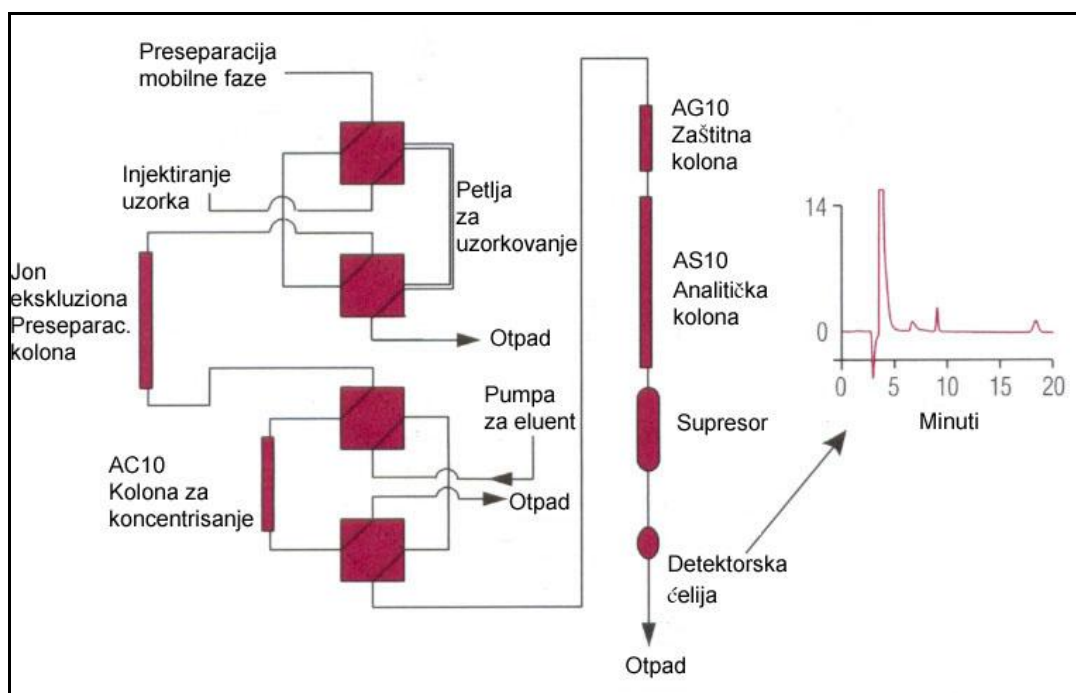


Tabela II-8. Uporedni pregled postupaka u jonskoj hromatografiji [102]

| Metoda                                   | Koncentracioni opseg analita | Uobičajena zapremina uzorka | Zahtevi za sistem uzorkovanja             | Napomene                           | Prednosti – Mane                           |
|--|------------------------------|-----------------------------|---|------------------------------------|--|
| Direktno injektiranje                    | 1,00 mg/L – 10,0 µg/L        | 5,0 µL                      | Mala injekciona petlja                    | Preporučuje se za rutinske analize | Relativno niska granica određivanja (mg/L) |
| Direktno injektiranje sa velikom petljom | 10,0 µg/L – 100 ng/L         | 750 µL                      | Velika injekciona petlja                  |                                    | Niža granica određivanja (i do µg/L)       |
| Pretkoncentrisanje                       | Manje od 100 ng/L            | 1,000 mL ili veća           | Kolona za koncentrisanje, pumpa za uzorak |                                    | Potrebno dodatno vreme i delovi            |

### 3.3.3. Prečišćavanje uzorka

Prečišćavanje uzorka je idealan metod za određivanje jonskih vrsta koje predstavljaju zagađujuće materije u nevodenom rastvoru. Slika II-18 ilustruje najznačajnije karakteristike jonskog hromatografskog sistema koji koristi tehniku prečišćavanja uzorka.



**Slika II-18.** Šema jonske hromatografije sa jonsko-ekskluzionom eliminacijom matriksa [102]

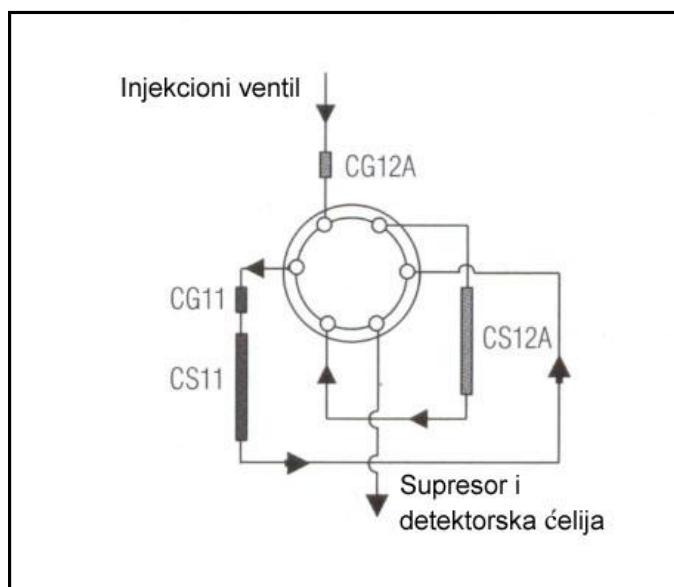
Tehnika prečišćavanja uzorka eliminiše (uklanja) matriks od interferirajućih jona pre razdvajanja i detekcije pomoću IC. Ovom metodom, ispitivani joni se uklanjaju iz matriksa i koncentrišu na jonoizmenjivačkoj koloni. Ovako koncentrisani joni se zatim eluiraju na analitičkoj koloni. Prednost ove tehnike je što se kompleksan organski matriks može direktno ubaciti u injekcionu petlju bez



rastvaranja. Minimalne granice određivanja za hloride, sulfate, fosfate i nitrata u ovakvim uzorcima su između 0,01 i 0,18 mg/L. Postupak je automatizovan i analiza za četiri anjona traje manje od 45 minuta.

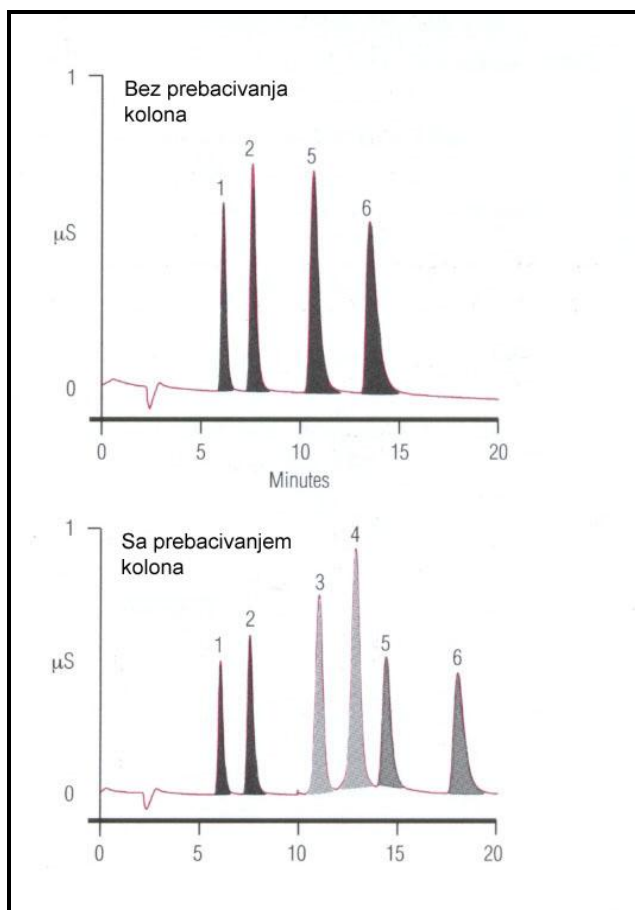
### 3.3.4. Promena (prebacivanje) kolona

Razdvajanje jedno- i dvovalentnih katjona u prisustvu amonijaka i amina je vrlo složen analitički problem. Prebacivanje kolona je tehnika koja se može koristiti za poboljšanje rezolucije blisko eluirajućih analita. Postupak prebacivanja kolona koristi dve ili više kolona koje su povezane u seriji korišćenjem razvodnika za prebacivanje kolona, kao što je pokazano na slici II-19.



**Slika II-19.** Prebacivanje kolona [102]

Razvodnik omogućava sinhronizovano (u određeno vreme) prebacivanje sa jedne na drugu kolonu. Kada razvodnik prebaci redom dve kolone, dvovalentni katjoni bivaju eluirani i detektovani prvi, posle jednovalentnih katjona. Šematski prikaz eluiranja dat je na slici II-20.



**Slika II-20.** Šema procesa eluiranja korišćenjem tehnike prebacivanja kolona [107]  
 1-fluorid jon (2,0 mg/L); 2-hlorid jon (4,0 mg/L); 3-anjon sirćetne kiseline,  $\text{CH}_3\text{COO}^-$  (5,0 mg/L);  
 4-anjon mravlje kiseline,  $\text{HCOO}^-$  (5,0 mg/L); 5-nitrat jon (7,5 mg/L); 6-sulfat jon (25,0 mg/L);  
 eluent: 5,0 mM  $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$ ; protok eluenta: 0,5 mL/min, zapremina uzorka: 5  $\mu\text{L}$

### 3.4. METODE ODREĐIVANJA KONCENTRACIJE ANALITA

#### 3.4.1. Metoda eksternih standarda

Metoda eksternih standarda se zasniva na zavisnosti između površine (ili visine) pika na hromatogramu i koncentracije analita u ispitivanom uzorku. Kalibraciona kriva se konstruiše nakon višestrukog, identičnog ubrizgavanja određenog broja standardnih rastvora poznate koncentracije u jonski hromatograf.

Kalibracione krive za kolone većeg prečnika mogu se konstruisati nakon ručnog injektiranja uzorka, obzirom na činjenicu da se nekoliko  $\mu\text{L}$  uzorka injektira odjednom i da je greška u injektiranoj zapremini mala u poređenju sa ukupnom injektiranom zapreminom [108]. Međutim, za kolone standardnog prečnika, poželjno je korišćenje auto-semplera (automatskog uzorkivača), obzirom na to da je injektirana zapremina uzorka mala i da se auto-semplernom mogu veoma precizno uzorkovati male zapremine.



### 3.4.2. *Metoda internih standarda*

Metoda internih standarda se može primeniti na sve tipove kolona. Standardni rastvori ispitivanog analita pripremaju se na isti način kao i kada se upotrebljava metod eksternih standarda, s tom razlikom što se svakom standardu doda poznata zapremina internog standarda. Ovako dobijeni standardni rastvori se analiziraju u jonskom hromatografu. Nakon analize, kalibracione krive se konstruišu korišćenjem odnosa između intenziteta pika ispitivanog jona u uzorku i pika dobijenog propuštanjem internog standarda (odnos intenzitet pika ispitivanog jona u uzorku : intenzitet pika ispitivanog jona u internom standardu) [108]. Za proračun koncentracije ovom metodom potreban je i odnos koncentracije ispitivanog jona u uzorku i koncentracije jona u internom standardu (odnos koncentracija ispitivanog jona : koncentracija jona u internom standardu).

Pri određivanju koncentracije ispitivanog jona u realnom uzorku, potrebno je dodati istu količinu internog standarda uzorku, koliko je dodato i standardnom rastvoru, a zatim izračunati koncentraciju ispitivanog jona iz odnosa intenzitet pika ispitivanog jona : intenzitet pika u internom standardu.

Pri korišćenju metode internih standarda, potrebno je voditi računa o tome da relativna standardna devijacija, RSD (koeficijent odstupanja, eng. *Coefficient of variance*) odnosa intenziteta pikova generalno postaje veća kako se povećava razlika u retencionim vremenima između internog standarda i ispitivanog jona u uzorku. Stoga je preporučljivo da se jon čije je retenciono vreme blisko onome koje ima ispitivani jon u uzorku, koristi kao interni standard. Kada se istovremeno ispituje veći broj jona sa širokim opsegom retencionih vremena, preporučuje se upotreba višestrukih internih standarda.

### 3.4.3. *Metoda faktora relativnog odziva* *(Relative response factor method)*

Kada se veliki broj jona ispituje istovremeno, konstruisanje kalibracionih kriva postaje komplikovanije. U ovakvim slučajevima je poželjno koristiti metodu faktora relativnog odziva (eng. *Relative response factor method*) [108]. Ova metoda je varijacija metode internih standarda. Najpre je potrebno na uobičajen način izaditi kalibracione krive (minimum od 5 tačaka od granice određivanja instrumenta do najveće potrebne koncentracije). Kada se utvrdi linearna zavisnost kalibracionih kriva za svaki ispitivani jon, potrebno je izračunati osetljivost u odnosu na interni standard u opsegu linearne zavisnosti korišćenjem jednačine za određivanje faktora odziva za svaki ispitivani jon.



#### 3.4.4. *Metoda dodavanja standarda (Standard addition method)*

Metoda dodavanja standarda se obično koristi kada komponente uzorka koje čine matriks utiču na analizu, tako što prouzrokuju fizički ili hemijski uticaj koji uslovljava različitost kalibracionih krivih u odnosu na one koje su dobijene analizom standardnih rastvora u prečišćenoj vodi [108]. Da bi se koristila ova metoda, najpre je potrebno odrediti koncentraciju analita u uzorku, a zatim uzorku dodati malu zapreminu standardnog rastvora analita poznate koncentracije. Zatim je potrebno ponoviti analizu korišćenjem identičnih reagenasa, parametara instrumenta i procedura. Očitavanja se moraju korigovati za svaki signal šuma. Rezultat analize se mora proveriti ponavljanjem ove procedure sa najmanje jednim dodavanjem drugog standarda.

### 3.5. PRIMENA IC METODE U CELULOZNO-PAPIRNOJ INDUSTRIJI

Jonska hromatografija se primenjuje za analizu svih vrsta voda, a svoju najveću primenu je našla u analizi ultra-čistih voda, posebno vode za piće [109, 110], kotlovske vode za napajanje elektroenergetskih postrojenja, vode za potrebe farmaceutske i prehrambene industrije [111, 112, 113, 114]. IC metoda se primenjuje i za praćenje oksido-redukcionih procesa organskih kiselina i šećera [115, 116], zatim za optimizaciju i kontrolu fermentacionih procesa [117], za analizu nižih organskih kiselina u zemljištu [118], sokovima i vinu [119], kao i za različite analize iz oblasti zaštite životne sredine [120, 121, 122].

Zbog izuzetnog značaja koji voda ima u procesu proizvodnje papira, kao i zbog sve veće težnje ka zatvaranju krugotoka vode i upotrebe sve čistije napojne vode, jonska hromatografija nalazi svoju primenu i u industriji papira.

Metoda jonske hromatografije se primenjuje u mnogim industrijama za kontrolu kvaliteta napojnih, procesnih i otpadnih voda [123]. U proizvodnji papira jonska hromatografija se primenjuje za analizu procesne vode i određivanje neorganskih anjona (hlorida, fluorida, sulfata, tiosulfata, karbonata) i organskih jona (mravlje, mlečne, sirćetne, buterne i glikolne kiseline) [124]. Za određivanje sadržaja ometajućih anjona u procesnim vodama industrije papira, može se primeniti upravo metoda jonske hromatografije i to zbog toga što je izuzetno osetljiva metoda (ima nizak prag osetljivosti) i nije praćena velikim brojem smetnji. Hromatografske metode, zbog pouzdanosti u radu i velike osetljivosti, imaju izrazitu prednost u odnosu na ostale metode koje se pominju u literaturi.

Brojne hemijske supstance prisutne u procesnoj vodi utiču na pojavu i razvoj korozije [77]. U industrijskim postrojenjima za proizvodnju papira, zatvaranje krugotoka vode utiče na povećanje sadržaja suspendovanih i rastvorenih materija, koje izazivaju koroziju, pojavu biološkog mulja, zapušavanje opreme, defekte u papiru i druge operative probleme. Da bi se ove pojave



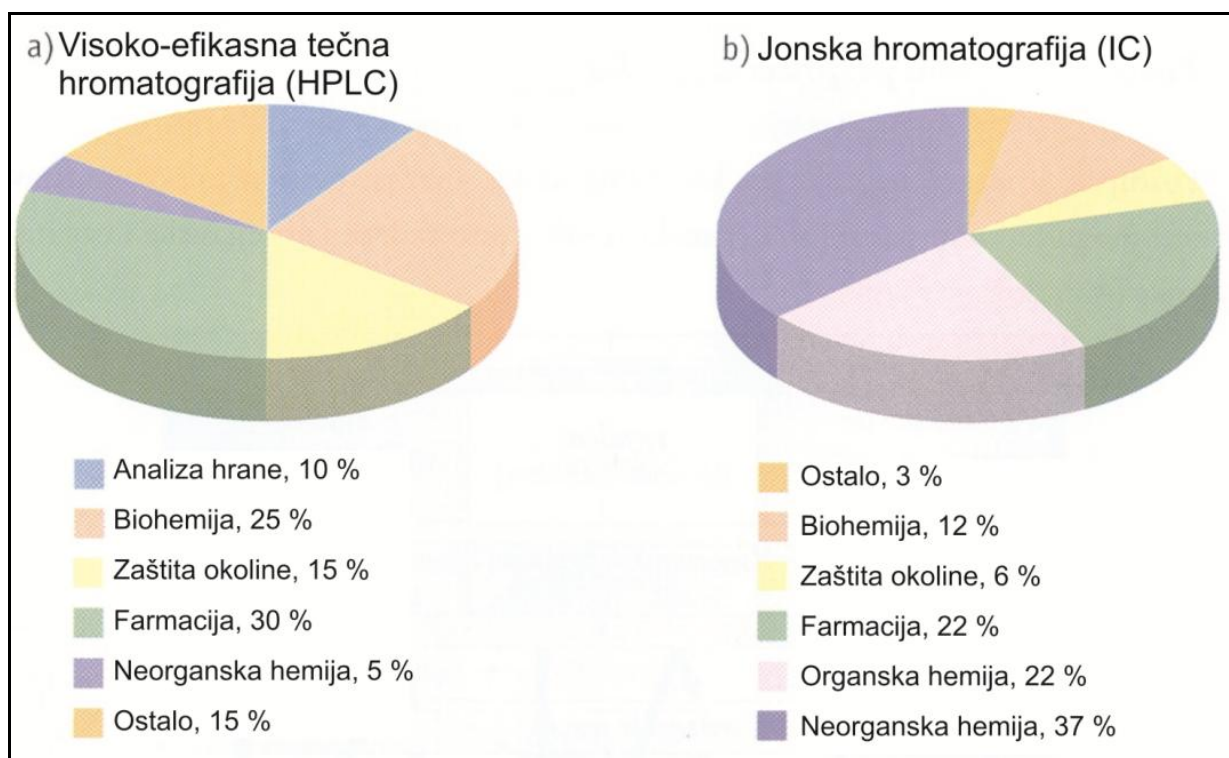
predvidele i ublažile, potrebno je pratiti sadržaj hemijskih materija koje izazivaju te pojave, a u vodi su obično prisutne na nivou traga. Stoga je za njihovo određivanje neophodno primeniti sofisticirane tehnike kvalitativne i kvantitativne hemijske analize. Za određivanje sadržaja metala u tragovima koriste se atomske apsorpcione i emisione spektrometrijske tehnike ili plazma masena spektrometrija [77]. Za alkalne i zemnoalkalne metale u vodi, kao i za amonijak, neorganske anjone i organske kiseline uobičajeno se koristi metoda jonske hromatografije. Kolorimetrijsko određivanje sadržaja hidrazina i silicijuma je standardni pristup, dok se elektroprovodljivost, pH vrednost i sadržaj rastvorenog kiseonika u vodi ispituju jon selektivnim elektrodama (ISE). Ukupne organske materije se određuju TOC analizatorom, a pojedinačne isparljive organske materije gasnom hromatografijom (GC). Određivanje anjona i katjona rastvorenih u procesnim vodama industrije papira uspešno se vrši metodom *on-line* kapilarne elektroforeze (CE - *capillary electrophoresis*) [125].

Primenom jonske hromatografije, omogućena je istovremena analiza grupe neorganskih anjona (fluoridi, hloridi, nitriti, bromidi, nitrati, fosfati i sulfati), pri čemu analiza traje manje od 15 minuta [126]. Određivanje katjona alkalnih i zemnoalkalnih metala u vodi, kao i amonijum-jona metodom jonske hromatografije traje manje od 10 minuta [100].

Primena hromatografije i hromatografskih metoda je uglavnom u razdvajanju smeša najrazličitijih supstanci radi identifikacije pojedinih komponenata ili za utvrđivanje njihove količine. Pored toga, hromatografija se koristi i za uklanjanje pojedinih sastojaka iz neke tečne ili gasovite smeše, kao i za koncentrisanje pojedinih komponenata smeše koje se nalaze u malim količinama i koje je stoga gotovo nemoguće izolovati uobičajenim hemijskim postupcima [127]. Najširu primenu od svih hromatografskih metoda danas imaju visoko-efikasna tečna hromatografija (HPLC) i jonska hromatografija (IC), što je prikazano na slici II-21.

Prednost hromatografije se ogleda u tome što se ovom metodom mogu razdvojiti i smeše onih supstanci koje se hemijskim metodama ili drugim fizičkim metodama ne mogu razdvojiti, pri čemu se u većini slučajeva primenom hromatografskog razdvajanja supstance ne menjaju i time ne troše. Nakon hromatografskog razdvajanja, supstance se mogu izdvojiti u čistom stanju i upotrebiti za analitičke i preparativne svrhe.





**Slika II-21.** Zastupljenost primene HPLC i IC metode u različitim oblastima [120]

Osnovna primena jonske hromatografije odnosi se na određivanje neorganskih i relativno malih organskih jona u vodi i drugim rastvorima. Imajući u vidu činjenicu da se pri proizvodnji papira mnoge kompleksne organske materije iz drveta rastvaraju u vodi, očigledna posledica ovih procesa je nagomilavanje organskih materija velike molekulske mase u vodama kružnog toka i otpadnim vodama papirne industrije [56]. Uobičajene organske materije u kružnom toku vode pri proizvodnji celuloze i papira su lipofilne ekstraktivne materije iz drveta, ugljovodonici rastvorni u vodi i lignin (pri korišćenju celuloze kao sirovine), odnosno ostaci od štamparskih boja, premazi sa papira, lepila i procesne hemikalije (ukoliko se kao sirovina koriste reciklirana vlakna). Za analizu ovih složenih organskih jedinjenja u procesnim i otpadnim vodama uglavnom se koriste gasna hromatografija [128] i kuplovane metode - gasna i tečna hromatografija kuplovane sa masenom spektrometrijom, GC-MS i LC-MS [129, 130]. Unapređena gasna hromatografija može da se koristi i za određivanje mikroskopskih lepljivih tvorevina (eng. *microstickies*) u procesnim vodama industrije papira [131]. Način uzorkovanja vode, rukovanje sa uzorcima i analitička procedura posebno su definisani u slučaju analize smolnih kiselina u procesnim i otpadnim vodama industrije papira [84].

### 3.5.1. Primena IC metode za određivanje anjona

Američka asocijacija za proizvodnju celuloze i papira (TAPPI) je 1983. godine uvela metodu supresivne jonske hromatografije kao privremenu metodu analize voda celulozno-papirne industrije [132]. Metoda je 1987. godine postala zvanična test metoda, koja je dorađena i dopunjena 2000. godine. Opisana metoda supresivne jonske hromatografije definiše procedure za određivanje sulfida, sulfita, sulfata, tiosulfata, hlorida i karbonata u svetloj i tamnoj sitovoj vodi, kao i za određivanje oksalata, laktata, formeata, acetata i propionata u tamnoj sitovoj vodi. Koncentracije jona koje se mogu odrediti ovom metodom su reda veličine mg/L (ppm). Ukoliko ispitivani rastvori sadrže veće koncentracije jona, potrebno je izvršiti njihovo razblaživanje pre analize opisanom test metodom. Analiza IC metodom se sastoji u tome da se određena zapremina ispitivanog rastvora profiltrira i injektira u jonski hromatograf. Eluent se upumpava u hromatograf da bi obezbedio prenošenje uzorka kroz separacionu kolonu, uređaj za supresiju (ukoliko je potreban) i detektor. Separaciona kolona vrši razdvajanje anjona na osnovu njihovog afiniteta ka jonskoj izmeni na smoli kojom je separaciona kolona pakovana. Slabo disosovane kiseline se razdvajaju Donanovom ekskluzijom. Uređaj za supresiju (kolona, filter ili membrana) hemijski smanjuje elektroprovodljivost eluenta u odnosu na ispitivane jone, čija se elektroprovodljivost meri. Detektor na bazi elektroprovodljivosti se koristi za sve jone osim za sulfide, koji se detektuju sa ultravioletnim fotometrom. Joni se identifikuju preko njihovih vremena zadržavanja u koloni na osnovu poređenja sa standardima poznatih koncentracija jona. Određivanje koncentracije jona vrši se merenjem površine ili visine pika na hromatogramu i njihovim poređenjem sa vrednostima dobijenih na kalibracionim krivama.

Za detekciju i kvantifikaciju svih navedenih anjona opisanom TAPPI test metodom, neophodno je izvršiti četiri puštanja uzorka kroz hromatograf, pri čemu najduža analiza traje oko 40 minuta. Detekcija i određivanje sadržaja navedenih anjona u vodama celulozno-papirne industrije je veoma značajna sa stanovišta praćenja efikasnosti procesa proizvodnje, kao i za kontrolu korozivnih procesa unutar proizvodnog sistema [133, 134].

Za kvantitativno određivanje anjona nekoliko alifatičnih mono- i dvo-karboksilnih kiselina, zajedno sa nekim neorganskim anjonima (hloridi, sulfati i tiosulfati) u otpadnim vodama industrije celuloze razvijena je i verifikovana IC metoda sa supresijom provodljivosti [135]. Hromatografsko razdvajanje je izvršeno na *Ion Pac AS 11-HC* anjon-izmenjivačkoj koloni, na 25 °C. Rađeno je gradijentno određivanje, sa vodenim rastvorom NaOH kao eluentom; analiza jona je trajala oko 25 minuta.

Kompanija Metrohm, koja je među svetskim liderima u proizvodnji opreme i instrumenata za potrebe analitičke hemije, izdala je seriju uputstava za primenu IC metode u različitim oblastima industrije i zaštite životne sredine [136, 137, 138]. Vezano za proizvodnju papira, izrađena su dva uputstva koja



ukazuju na značaj i rasprostranjenost metode jonske hromatografije u praćenju sadržaja jonskih vrsta u procesnim vodama industrije papira:

- Uputstvo AN-O-21 za određivanje organskih kiselina [136] i
- Uputstvo AN-S-155 za određivanje sulfita, oksalata i tiosulfata u prisustvu standardnih anjona [137].

Uputstvo AN-O-21 daje smernice za detekciju i određivanje sadržaja šest organskih kiselina u procesnim vodama industrije papira (glikolna, mravlja, gluteinska, sirćetna, propionska i buterna). Detekcija se vrši primenom jon-ekskluzione hromatografije sa detekcijom preko supresije elektroprovodljivosti. Pre analize, uzorak se priprema propuštanjem kroz  $H^+$  punjenje. Koristi se Metrosep separaciona kolona za organske kiseline, eluent je 0,5 mmol/L perhlorna kiselina (sa protokom 0,5 mL/min), a zapremina injektiranja je 20  $\mu$ L. Analiza traje oko 25 minuta.

Uputstvo AN-S-155 daje smernice za detekciju i određivanje sulfita, oksalata i tiosulfata u prisustvu standardnih anjona koji se nalaze u procesnoj vodi industrije papira. U jednom propuštanju uzorka kroz hromatograf određuju se hloridi, bromidi, nitrati, sulfiti, sulfati, oksalati i tiosulfati prisutni u procesnim vodama pri proizvodnji papira. Koristi se anjon-selektivna kolona sa detekcijom elektroprovodljivosti nakon hemijske supresije. Pre analize, uzorak se priprema propuštanjem kroz filter veličine pora 0,45  $\mu$ m i dodavanjem formaldehida u cilju stabilizacije sulfita. Koristi se separaciona kolona *Metrosep Dual 2* (sa pretkolonom), dok se kao eluent koristi smeša 2,0 mmol/L  $NaHCO_3$ , 1,8 mmol/L  $Na_2CO_3$  i 15 % aceton. Protok eluenta je 0,8 mL/min, zapremina injektiranja 20  $\mu$ L, dok analiza traje oko 28 minuta (poslednji iz kolone eluira tiosulfat jon). Takođe je utvrđeno da se sulfat-joni mogu efikasno razdvojiti i detektovati IC metodom u prisustvu sulfit-jona i jona organskih kiselina [139], kao i to da neki joni metala imaju veliki ometajući uticaj na određivanje anjona IC metodom pomoću supresije provodljivosti [102]. Na određivanje sulfat-jona IC metodom značajan uticaj imaju neorganske soli i organske kiseline [140].

Pored određivanja anjona u procesnim vodama industrije papira IC metodom sa detekcijom pomoću elektroprovodljivosti [136, 137], neki anjoni, kao što su na primer jedinjenja sumpora (sulfidi i tiosulfati), mogu se detektovati i kvantifikovati IC metodom posredstvom UV/VIS detekcije, nakon hemijske supresije i detekcije elektroprovodljivosti [138]. Neorganski anjoni u vodenim rastvorima se mogu kvalitativno i kvantitativno odrediti simultanim vođenjem analize [141].





### 3.5.2. Primena IC metode za određivanje katjona

Kontrola sadržaja katjona u procesnim i otpadnim vodama industrije papira ima manji značaj od praćenja anjona, obzirom na to da katjoni u procesnim vodama industrije papira uglavnom ne predstavljaju problem sa stanovišta pojave korozije, zapušavanja opreme, zastoja u radu i sl. Izuzetak predstavljaju joni kalcijuma u vodi,  $\text{Ca}^{2+}$  koji čine tvrdoću vode i mogu predstavljati problem ukoliko se stvore uslovi za njihovo taloženje na opremi i pojavu kamenca. Tada dolazi do zapušavanja opreme, nepotrebnih toplotnih gubitaka, zastoja u radu i sl. Obzirom na to da se sadržaj  $\text{Ca}^{2+}$  -jona u vodi može brzo i pouzdano odrediti klasičnim metodama analitičke hemije (obično volumetrijskom titracijom), nije bilo potreba za razvojem instrumentalnih metoda radi određivanja ovog katjona u procesnoj vodi. I pored toga, za određivanje svih anjona i katjona rastvorenih u procesnoj vodi industrije papira, uspešno je razvijena metoda *on-line* kapilarne elektroforeze [142, 143, 125].

Povećanje sadržaja rastvorenih i koloidnih materija u procesnim vodama pri proizvodnji papira je posledica smanjenja potrošnje sveže vode, odnosno povećanog stepena recirkulacije procesne vode. Poseban problem u vodama kružnog toka industrije papira predstavlja povećanje sadržaja kalcijum-jona,  $\text{Ca}^{2+}$ , koji potiče iz celuloznih vlakana, zatim iz punilaca (kao što je  $\text{CaCO}_3$ ), a delom i iz  $\text{CaSO}_4$  koji se koristi kao premaz papira. Anjoni masnih i smolnih kiselina, koji takođe čine deo ukupno rastvorenih i koloidnih materija, u kiseloj sredini prelaze u nerastvorne protonovane kiseline. Međutim, u neutralnim uslovima proizvodnje papira (pH do 7,0 do 7,5), ovi anjoni zajedno sa slobodnim kalcijumovim jonima ( $\text{Ca}^{2+}$  katjonima) stvaraju uslove za nastanak lepljivih i nerastvornih naslaga koje imaju negativan uticaj i na kvalitet papira i na funkcionisanje papir mašine. Stoga je praćenje sadržaja  $\text{Ca}^{2+}$  -jona u procesnim vodama pri proizvodnji papira uglavnom potrebno, a moguće ga je sprovesti klasičnim metodama analitičke hemije ili spektrofotometrijski [144].

Za određivanje neorganskih katjona i amina koji se u proizvodnji celuloze i papira koriste kao organska baza, korporacija *Dionex* je razvila IC metodu sa gradijentnim određivanjem [AM]. IC metoda je za ovu namenu verifikovana i upotrebljiva za određivanje amina i njihovih produkata razlaganja. Pored ovoga, korporacija *Dionex* je izdala i niz uputstava i tehničkih priručnika za hemijske analize IC metodom [AG, 30, 31]. Alternativne tehnike (gasna hromatografija, GC i visoko-efikasna tečna hromatografija, HPLC) zahtevaju preradu i pripremu uzoraka za analizu i detekciju. IC metoda sa detekcijom preko supresije provodljivosti predstavlja pouzdan način analize vodenih sistema sa izuzetnom osetljivošću i minimalnim utroškom vremena [145].



## III-1. PREDMET I CILJ ISTRAŽIVANJA

Predmet istraživanja ove disertacije je razvoj metode jonske hromatografije koja bi bila primenljiva za analizu i kontrolu kvaliteta vode u proizvodnji papira. Koncentracije anjona neorganskih kiselina u procesnoj vodi, kao i sadržaj ispraljivih organskih kiselina (IOK) koje su produkt metabolizma mikroorganizama prisutnih u vodama pri proizvodnji papira, prate se sa aspekta kvaliteta papira i pouzdanosti proizvodnje. Koloidi, suspendovane i rastvorene materije u procesnim vodama uzrokuju brojne operativne probleme (korozija, rast populacije mikroorganizama, pojava sluzi i neprijatnih mirisa, otežana i promenljiva retenzija, zastoji u radu, nečistoće u papiru i sl.), što smanjuje efikasnost proizvodnje.

### 1.1. CILJ ISTRAŽIVANJA

Osnovni naučni ciljevi ove doktorske disertacije su:

- Razvoj jonske hromatografije (IC) kao metode za ispitivanje sadržaja neorganskih i ispraljivih organskih kiselina (IOK) u procesnoj vodi;
- Ispitivanje uticaja sadržaja neorganskih kiselina i IOK na kvalitet procesne vode pri promeni sirovine i proizvodnog programa i
- Utvrđivanje zavisnosti između sadržaja neorganskih kiselina i IOK u procesnoj vodi i pojave operativnih problema u proizvodnji (korozija, biološki mulj, pojava sluzi, zapušavanje opreme, zastoji).

### 1.2. FAZE ISTRAŽIVANJA

Predviđeno je da se istraživanje sprovede u nekoliko faza, u fabrici kartona UMKA kao izabranom proizvodnom sistemu za kontrolu kvaliteta vode.

#### I faza

Snimanje postojećeg stanja sistema kruženja vode u stabilnim tehnološkim uslovima izabranog proizvodnog sistema i identifikacija kritičnih lokacija za kontrolu kvaliteta vode.

#### II faza

Kvantitativna i kvalitativna analiza tokova vode sa posebnim osvrtom na sadržaj štetnih neorganskih jonskih vrsta i ispraljivih organskih kiselina.



### **III faza**

Uzorkovanje vode na izabranim lokacijama pri promenljivim uslovima proizvodnje (u odnosu na izbor sirovine, promenu stepena recirkulacije vode, doziranje hemikalija i sl.). Pojedini parametri (pH vrednost, elektroprovodljivost i sadržaj kiseonika) određivani su na licu mesta, dok se sadržaj specifičnih jonskih vrsta i isparljivih organskih kiselina određivao metodom jonske hromatografije u specijalizovanoj laboratoriji.

### **IV faza**

Analiza dobijenih rezultata u cilju ispitivanja relevantnosti za proučavanje efekata zatvaranja kružnog toka vode. Na taj način bi se utvrdila mogućnost posredne primene IC metode u cilju postizanja kvalitetnog krajnjeg proizvoda, racionalnog korišćenja vode, sirovina i energije, kao i u cilju postizanja višeg nivoa sveukupne efikasnosti proizvodnje.

## **1.3. OČEKIVANI DOPRINOS I PRAKTIČNA PRIMENA REZULTATA**

Istraživanja u okviru ove doktorske disertacije treba da doprinesu sagledavanju stanja kvaliteta procesnih voda papirne industrije, kao i utvrđivanju optimalnog stepena zatvaranja krugotoka vode sa aspekta kvaliteta proizvoda i efikasnosti proizvodnje. Rezultati istraživanja treba da ukažu na mogućnost primene IC metode kao savremenog analitičkog sredstva za praćenje sadržaja jona (posebno jona isparljivih organskih kiselina) u cilju procene efekata zatvaranja kružnog toka vode.

Razvojem pouzdane analitičke metodologije za praćenje specifičnih parametara procesne vode, omogućilo bi se predviđanje negativnih uticaja štetnih materija u vodi na efikasnost proizvodnog procesa i kvalitet papira. Razmatranjem uticaja specifičnih neorganskih anjona (sulfata, fosfata, hlorida, fluorida, nitrata) na specifične procese u proizvodnji papira, mogu se utvrditi optimalni uslovi za postizanje stabilnosti u proizvodnji. Određivanje sadržaja organskih kiselina u vodi bitno je sa stanovišta utvrđivanja potencijalnih operativnih problema tokom proizvodnje, kao i sa aspekta kvaliteta krajnjeg proizvoda.

U fabrici kartona koja je bila predmet istraživanja, prate se samo neki od parametara kvaliteta vode – temperatura, pH-vrednost, elektroprovodljivost, sadržaj suspendovanih materija i sadržaj rastvorenog kiseonika. Međutim, još uvek nije rešen problem izbora pouzdane, visoko osetljive metode za određivanje sadržaja specifičnih jonskih vrsta sa ometajućim dejstvom (hloridi, sulfati, nitrati, joni organskih kiselina itd.). Praćenje ukupnog sadržaja svih jonskih vrsta u praksi se vrši indirektno – preko merenja elektroprovodljivosti, čime se ne dobija nikakav uvid u sastav vode u pogledu jonskih nečistoća. Rezultati istraživanja bi trebali da daju smernice za izbor i ugradnju savremenih sistema za direktno, on-



*line* praćenje specifičnih parametara vode i unapređenje proizvodnog procesa. U tom smislu disertacija bi predstavljala značajan doprinos u oblasti analitičke hemije i oblasti tehnologija koje se razvijaju i primenjuju u proizvodnji papira.

## 1.4. UTVRĐIVANJE METODOLOGIJE RADA

U ovom istraživanju je primenjena analitička hemijska metodologija, koja obuhvata skup najboljih kombinacija analitičkih metoda za postizanje željenog cilja. Problemi vezani za smetnje u toku analize su jedan od razloga zašto se pojam analitička hemijska metodologija koristi više nego pojam analitička ili hemijska metoda.

Metodologija je hijerarhijski najširi pojam i predstavlja skup više metoda (primer – analitička hemijska metodologija). Obuhvata metode neophodne za izvođenje celokupne analize od uzorkovanja do obrade rezultata. Metoda je skup više utvrđenih postupaka neophodnih za izvođenje analize. To je utvrđena metodološka sekvenca.

Postupak ili procedura je hijerarhijski najuži pojam i predstavlja detaljan opis, tj. instrukciju za praktično izvođenje analize. To je osnov hemijske analize, jer predstavlja opis načina na koji se izvodi neka hemijska reakcija ili neka fizičko-hemijska promena. Tehnika obuhvata principe na osnovu kojih je grupa metoda zasnovana (hemijske, fizičke, optičke, hibridne) [104].

Svakoj kvantitativnoj hemijskoj analizi prethodi standardna metodologija koja se sastoji od sledećih faza [104, 146]:

- uzorkovanja materijala za analizu,
- tačnog merenja mase uzorka na analitičkoj vagi ili merenja zapremine uzorka,
- prevođenja uzorka u rastvor (opciono, ako je uzorak u čvrstom stanju) i
- kvalitativne hemijske analize.

Zatim sledi izbor metode određivanja i niza postupaka koji čine ukupan tok kvantitativne hemijske analize. To su:

- razdvajanje elemenata i jedinjenja u uzorku,
- uklanjanje ili maskiranje ometajućih elemenata i
- merenje.

Na kraju sledi:

- obrada rezultata određivanja,
- donošenje zaključaka i
- verifikacija rezultata.



### 1.4.1. Sprovođenje metodologije rada u ispitivanom sistemu

Najpre je trebalo definisati postupak uzorkovanja, konzervisanja i pripreme uzoraka vode za analizu, kao i način rada kako bi se izbegla mogućnost promene sastava uzorka od trenutka uzorkovanja do početka ispitivanja. Pošto se radilo o izuzetno složenom sastavu procesne vode (širok spektar zagađujućih materija), naročito je bilo važno definisati postupak za detekciju i određivanje jona od interesa u prisustvu drugih jona koji bi mogli imati uticaja na analizu.

Ispitane su i proučene karakteristike jonske hromatografije kao savremene instrumentalne metode za određivanje prisustva i sadržaja jona u vodi. Na osnovu dobijenih podataka o osetljivosti, selektivnosti, linearnosti, preciznosti i tačnosti IC metode, razmotrene su mogućnosti njene primene u analizi složenih vodenih rastvora. Analizirani su i sistematizovani eksperimentalni i praktični rezultati sakupljeni tokom proizvodnog ciklusa u fabrici kartona UMKA i njenim stručnim službama, naučno-istraživačkim i projektnim institutima, od proizvođača opreme i uređaja za prečišćavanje vode.

U uvodnim ispitivanjima razvijena je i utvrđena metoda supresivne jonske hromatografije za određivanje neorganskih anjona u procesnoj vodi pri proizvodnji papira. Najvažniji neorganski anjoni ( $\text{Cl}^-$ ,  $\text{NO}_3^-$ ,  $\text{PO}_4^{3-}$  i  $\text{SO}_4^{2-}$ ) kvantitativno su određeni u uzorcima sveže i procesne vode sistema za proizvodnju papira. Na izabranom proizvodnom sistemu fabrike kartona markirane su ključne pozicije, tzv. kontrolno-analitička mesta na kojima su uzorkovani, analizirani i praćeni parametri kvaliteta vode. Korišćena je *IonPac*<sup>®</sup>-AS14 separaciona kolona u izokratskim uslovima sa karbonatnim eluentom  $\text{Na}_2\text{CO}_3/\text{NaHCO}_3$ , samoregenerišućim anjonskim supresorom (ASRS) i detekcija metodom supresije provodljivosti. Trebalo je ispitati da li ovako koncipiran hromatografski sistem predstavlja pouzdanu IC metodu za razdvajanje neorganskih anjona u procesnim vodama papirne industrije.

Drugi deo rada odnosio se na razvoj metode jonske hromatografije koja bi omogućila kvalitativno i kvantitativno određivanje anjona organskih kiselina koje su prisutne u vodama papirne industrije. Za anjone isparljivih organskih kiselina (mlečne, sirćetne, mravlje, glikolne i buterne) korišćen je isti hromatografski sistem, ali sa hidroksidnim eluentom (NaOH).

U okviru osnovnih ispitivanja, izvršena je sveobuhvatna analiza serija reprezentativnih uzoraka iz postrojenja za proizvodnju papira. Uzorkovanje procesne vode je vršeno na različitim kontrolnim tačkama pri promenljivim režimima rada postrojenja i u različitim vremenskim periodima. Izabran je optimalni broj jona za analizu, koji direktno ukazuju na zahtevani kvalitet vode i to: pet anjona neorganskih kiselina ( $\text{F}^-$ ,  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{NO}_3^-$ ,  $\text{PO}_4^{3-}$  i  $\text{SO}_4^{2-}$ ) i pet anjona organskih kiselina (mlečne, sirćetne, mravlje, glikolne i buterne).



Na osnovu dobijenih rezultata prikazana je promena sadržaja pojedinih jonskih vrsta u sistemu kruženja vode, u zavisnosti od režima rada i mesta uzorkovanja (temperatura, dodavanje hemikalija, promene u sastavu sirovine).

#### 1.4.2. Izbor i razvoj metoda istraživanja

Za uspešnu i svrsishodnu analizu jonskih vrsta metodom jonske hromatografije, sagledano je nekoliko osnovnih činjenica, koje su uzete u razmatranje pri planiranju istraživanja [108]:

- svrha, odnosno namena istraživanja;
- način kontrole kvaliteta pri vršenju analize;
- uzorkovanje i postupanje sa uzorcima;
- izbor vrste analitičke metode;
- tačnost i preciznost metode i
- način prezentovanja rezultata.

Razmotrena je i mogućnost uporedne analize u cilju procene nivoa kontaminiranosti uzorka tokom postupanja sa njim. Pored toga, bilo je potrebno proceniti i navesti analitičku nesigurnost (eng. *uncertainty*), kao deo rutinskog rada u laboratoriji.

Neka od najznačajnijih tehničkih pitanja koja se nameću pri izboru i razvoju optimalne analitičke metode su [108]:

- (1) Koji nivo tačnosti analize je potreban? Da li izabrana metoda zadovoljava ovaj zahtev?
- (2) Da li su rezultati merenja u okviru opsega koji je korišćen pri kalibraciji i izradi kalibracionih krivih?
- (3) Da li je granica određivanja izabrane analitičke metode (eng. *Detection limit*, ili *limit of detection*, LOD) niža od očekivanih koncentracija ispitivanih supstanci u uzorku?
- (4) Da li postoje ikakve interference (uticaji) među supstancama prisutnim u uzorku? Da li je test za utvrđivanje tačnosti metode sa dodatim analitom (eng. *Spike recovery*) urađen korišćenjem ispitivanih uzoraka?
- (5) Da li su instrumenti, reagensi i aparati pripremljeni za analizu? Da li je osoblje odgovarajuće obučeno za rad sa izabranom analitičkom metodom?
- (6) Sagledavajući dostupne podatke za izabranu analitičku metodu, da li se rezultati među-laboratorijskih analiza ili podaci o ponovljivosti metode koje su dale različite ustanove dobro slažu? Koliko je velika razlika između standardnih devijacija dobijenih testom ponovljivosti sa istim uzorcima i onih u kojima se jedan test koristi u celom postupku analize?



### 1.4.3. *Primenjene metode istraživanja*

Analitičke metode primenjene za karakterizaciju i ispitivanje procesnih i otpadnih voda u proizvodnji papira obuhvataju proučavanje fizičko-hemijskih procesa u vodi koji se odvijaju pri proizvodnji papira. Za ispitivanje osnovnih fizičko-hemijskih parametara vode primenjivane su sledeće analitičke metode:

- metoda jonske hromatografije (IC metoda) za analizu i određivanje neorganskih anjona (hlorida, fluorida, sulfata, nitrata, nitrita i fosfata) i jona isparljivih organskih kiselina (mravlje, mlečne, sirćetne, buterne i glikolne);
- elektroanalitičke metode za merenja pH vrednosti (potencijometrija), elektroprovodljivosti (konduktometrija) i merenje sadržaja rastvorenog kiseonika (potencijometrija) i
- fizičke metode (merenje zapreminskog protoka, određivanje masene koncentracije suspenzije, merenje temperature, određivanje sadržaja suspendovanih materija u vodi i sl.).

U radu je kao model konkretnih ispitivanja kvaliteta vode izabrana Fabrika kartona UMKA, čiji je tehnološki postupak proizvodnje detaljno analiziran i opisan. Ispitivanje procesne vode i kontrola njenog kvaliteta vršeni su na kontrolnim pozicijama proizvodnog procesa, u uslovima komercijalne eksploatacije karton mašine. Neke vrednosti parametara vode preuzete su sa ranije sprovedenih merenja (iz fabričke dokumentacije), dok su se ostali parametri ispitivali na licu mesta, ili kasnije u laboratoriji. Ispitivanje je obuhvatilo sve faze u postojećem ciklusu vode: pripremu tehnološke vode, recirkulaciju unutar proizvodnog procesa (procesnu vodu), kao i nastanak i prečišćavanje otpadnih voda. Kontrola kvaliteta vode obuhvatila je određivanje temperature, pH vrednosti, elektroprovodljivosti, sadržaja rastvorenog kiseonika, sadržaja suspendovanih materija, kao i određivanje sadržaja neorganskih i organskih anjona IC metodom. Obrada dobijenih rezultata i poređenje sa teorijskim vrednostima, vršeni su u skladu sa dostupnom domaćom i inostranom literaturom iz oblasti celulozno – papirne industrije, instrumentalnih metoda analitičke hemije i standarda iz oblasti zaštite životne sredine i ispuštanja otpadnih voda.

U postrojenjima za proizvodnju papira kontinualno se vrši priprema procesne (tehnološke) vode zahtevanog kvaliteta, kao i kontrola pojedinih parametara vode. Cilj pripreme vode je uklanjanje materija koje mogu negativno uticati na proces proizvodnje papira (suspendovane materije, koloidi, rastvorene organske i neorganske materije i sl.). Upotrebom vode odgovarajućeg kvaliteta obezbeđuje se pouzdan i dugotrajan rad postrojenja. Stvaranjem naslaga biološkog mulja u sistemu i zapušavanjem opreme, smanjuje se ekonomičnost rada, a pri znatnim količinama naslaga može doći i do oštećenja, zastoja u radu i mogućih havarija. Radi sprečavanja navedenih pojava, neophodno je održavati visok kvalitet tehnološke vode kao radnog medijuma.



#### 1.4.4. Adekvatnost i svrsishodnost primenjenih metoda

Tačnost i preciznost metode trebaju da se provere za ceo proces analize, a ne samo za poslednju fazu – instrumentalno određivanje ispitivanih supstanci. Tačnost metode se može proveriti analiziranjem višestrukih, homogenih uzoraka koji sadrže višestruke analizirane supstance. Utvrđivanje adekvatnosti metode treba da da odgovor na pitanje *da li izabrana metoda služi svrsi za koju je namenjena?*

Preciznost metode može se proveriti analiziranjem standarda. Ukoliko su standardi nedostupni, preciznost se može potvrditi poređenjem dobijenih rezultata sa rezultatima druge analitičke metode čiji su principi određivanja drugačiji i čija je pouzdanost već potvrđena. Preciznost se takođe može proveriti analiziranjem spajkovanih (obogaćenih) uzoraka. Inklinacija, tj. sistemska greška merenja može da se proveri analiziranjem uzoraka poznatog sastava, kao što su standardi, ili analiziranjem spajkovanih (obogaćenih) uzoraka poznatih koncentracija.

Takođe je potrebno sprovesti evaluaciju i potvrdu uzroka netačnosti izabrane metode. Veoma je važno poznavati razliku između netačnosti (eng. *inaccuracy*) i greške pri analizi (eng. *error*). Netačnost analize daje nepotpunost podataka tj. rezultata analize. Analitička greška je merilo koliko analitička vrednost odstupa od tačne vrednosti. Stoga, ukoliko je analitička greška poznata, rezultati analize se mogu podesiti prema tačnoj vrednosti.





## 2. MATERIJAL, APARATURA I INSTRUMENTACIJA

Sve hemikalije za pripremu rastvora standarda i eluenta za potrebe analize vode metodom jonske hromatografije bile su komercijalne hemikalije visoke čistoće, reda analitičkog reagensa (*pro-analysis, p.a.*) i rastvarane su u *Milli Q* vodi sa specifičnim otporom od 18,2 MΩ cm. Voda koja je korišćena za pripremu rastvora, eluenata i standarda, kao i za ispiranje laboratorijskog posuđa pre analize, pripremana je na uređaju *MILLI-Q™ Water System* i sadržala je minimalni nivo jonskih zagađivača (<0,1 µg/L), kao i organskih materija i mikroorganizama.

Osnovni rastvori standarda su čuvani na 4 °C. Rastvori radnih standarda različitih koncentracija pripremani su razblaživanjem osnovnih rastvora *Milli Q* vodom. Svež radni eluent pripreman je svakodnevno, pre analize, filtriran kroz membranski filter veličine pora 0,2 µm (*Millipore, USA*) i degaziran pre upotrebe. Svi standardni rastvori za kalibraciju čuvani su u polietilenskim bocama.

### 2.1. POTREBNI REAGENSI

- 1) Standardni rastvor hlorida, koncentracije 1000 mg/L Cl<sup>-</sup> - jona, rastvor NaCl u vodi, LACHEMA, Neratovice, Czech Republic;
- 2) Standardni rastvor sulfata, koncentracije 1000 mg/L SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> -jona, MERCK, Certi PUR, Schuchardt, Germany;
- 3) Standardni rastvor nitrat-jona, koncentracije 1000 mg/L NO<sub>3</sub><sup>-</sup> -jona, ZORKA, Šabac;
- 4) Standardni rastvor fosfat-jona, koncentracije 1000 mg/L PO<sub>4</sub><sup>3-</sup> -jona, KEMIKA, Zagreb;
- 5) Standardni rastvor mlečne kiseline, koncentracije 5 g/L, M=90,8 g/mol, FLUKA, AG.BUCHS, Switzerland;
- 6) Standardni rastvor mravlje kiseline, koncentracije 5 g/L, M=46,03 g/mol, MERCK, Schuchardt, Germany;
- 7) Standardni rastvor sirćetne kiseline, koncentracije 5 g/L, M=60,05 g/mol, Lach-Ner, S.R.O. Neratovice, Czech Republic;
- 8) Standardni rastvor buterne kiseline, koncentracije 5 g/L, M=88,11 g/mol, FLUKA, AG.BUCHS, Switzerland;
- 9) Standardni rastvor glikolne kiseline, koncentracije 5 g/L, M=196,16 g/mol, MERCK, Schuchardt, Germany;
- 10) *Milli Q* voda, sa specifičnom otpornošću od 18,2 MΩ cm;
- 11) Rastvor hidroksidnog eluenta za anjonsku hromatografiju, 0,5 mM NaOH;
- 12) Rastvor karbonatnog eluenta za anjonsku hromatografiju, 4,0 mM Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> / 1,0 mM NaHCO<sub>3</sub> (1:1).



Od rastvora neorganskih anjona koncentracije 1000 mg/L pripremani su radni rastvori i to:

- 13) Standardni rastvor hlorid-jona, koncentracije 10 mg/L;
- 14) Standardni rastvor sulfat-jona, koncentracije 10 mg/L;
- 15) Standardni rastvor nitrat-jona, koncentracije 10 mg/L;
- 16) Standardni rastvor fosfat-jona, koncentracije 10 mg/L i
- 17) Standardni rastvor smeše neorganskih anjona.

Od rastvora organskih kiselina koncentracije 5 g/L pripremani su radni rastvori i to:

- 18) Standardni rastvor mlečne kiseline, koncentracije 50 mg/L;
- 19) Standardni rastvor mravlje kiseline, koncentracije 50 mg/L;
- 20) Standardni rastvor sirćetne kiseline, koncentracije 50 mg/L;
- 21) Standardni rastvor buterne kiseline, koncentracije 50 mg/L;
- 22) Standardni rastvor glikolne kiseline, koncentracije 50 mg/L;
- 23) Standardni rastvor smeše anjona organskih kiselina i
- 24) Standardni rastvor smeše neorganskih anjona i anjona organskih kiselina.

### 2.1.1. Priprema reagenasa

#### Standardni rastvori anjona neorganskih soli

Standardni rastvori ispitivanih neorganskih anjona pripremani su na sledeći način. Osnovni rastvor anjona,  $R_0$ , koncentracije 1000 mg/L pripremljen je rastvaranjem mase od 1,0 g odgovarajuće soli (koja je izmerena na analitičkoj vagi) u 1000 mL *Milli Q* vode. Radni rastvor,  $R_1$ , koncentracije 100 mg/L pripremljen je razblaživanjem 10 mL rastvora  $R_0$  u 100 mL *Milli Q* vode. Radni rastvor,  $R_2$ , koncentracije 10 mg/L pripremljen je razblaživanjem 10 mL rastvora  $R_1$  u 100 mL *Milli Q* vode. Na ovaj način su od osnovnog rastvora izabranog anjona neorganske soli,  $R_0$ , koncentracije 1000 mg/L, pripremljeni svi radni rastvori odgovarajućih anjona koncentracija 100 mg/L i 10 mg/L.

#### Standardni rastvori anjona organskih kiselina

Standardni rastvori anjona organskih kiselina pripremani su na sledeći način. Osnovni rastvor anjona organskih kiselina,  $R_0$ , koncentracije 5 g/L pripremljen je odmeravanjem na analitičkoj vagi 5 g odgovarajuće organske kiseline i rastvaranjem u 1000 mL *Milli Q* vode. Radni rastvor,  $R_1$ , koncentracije 500 mg/L pripremljen je razblaživanjem 10 mL rastvora  $R_0$  u 100 mL *Milli Q* vode. Radni rastvor,  $R_2$ , koncentracije 50 mg/L pripremljen je razblaživanjem 10 mL rastvora  $R_1$  u 100 mL *Milli Q* vode.

Na ovaj način su od osnovnog rastvora određene organske kiseline,  $R_0$ , koncentracije 5 g/L, pripremljeni svi radni rastvori anjona odgovarajućih organskih kiselina (mlečne, mravlje, sirćetne, buterne i glikolne kiseline), koncentracija 500 mg/L i 50 mg/L.



### Rastvori eluenta

- 4,0 mM Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> / 1,0 mM NaHCO<sub>3</sub> (1:1) (Eluent 1)

Na analitičkoj vagi izmereno je 0,3710 g čvrstog Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> i rastvoreno u 1000,0 mL Milli Q vode. Takođe je izmereno 0,0840 g čvrstog NaHCO<sub>3</sub> i rastvoreno u 1000,0 mL Milli Q vode. Rastvori su pomešani u odnosu 1:1. Rastvor je filtriran pomoću vakuum-pumpe kroz filter sa veličinom pora 0,2 µm i zatim degaziran u ultrazvučnom kupatilu.

- 0,5 mM natrijum-hidroksid, NaOH (Eluent 2)

Na analitičkoj vagi je izmereno 0,0400 g čvrstog NaOH u granulama i rastvoreno u 1000,0 mL Milli Q vode. Dobijeni rastvor eluenta natrijum-hidroksida ima koncentraciju 1,0 mmol/L. Rastvor je filtriran pomoću vakuum-pumpe kroz filter sa veličinom pora 0,2 µm i zatim degaziran u ultrazvučnom kupatilu.

### **2.1.2. Hromatografski sistem**

Kompletna hromatografska analiza je izvedena na jonskom hromatografu *Dionex DX-300* (Dionex, Sunnyvale, CA, USA), koji je prikazan na slici III-1.



**Slika III-1.** Jonski hromatograf *Dionex DX 300*  
(Dionex, Sunnyvale, CA, USA), Anahem, Beograd

Jonski hromatograf *Dionex DX 300* sačinjavaju:

- 1) izokratska pumpa,
- 2) detektor termički kontrolisane provodljivosti (CDM-3),
- 3) elektrolitički anjonski samoregenerišući supresor eluenta – *Anion Self Regenerating Suppressor* (ASRS ultra),

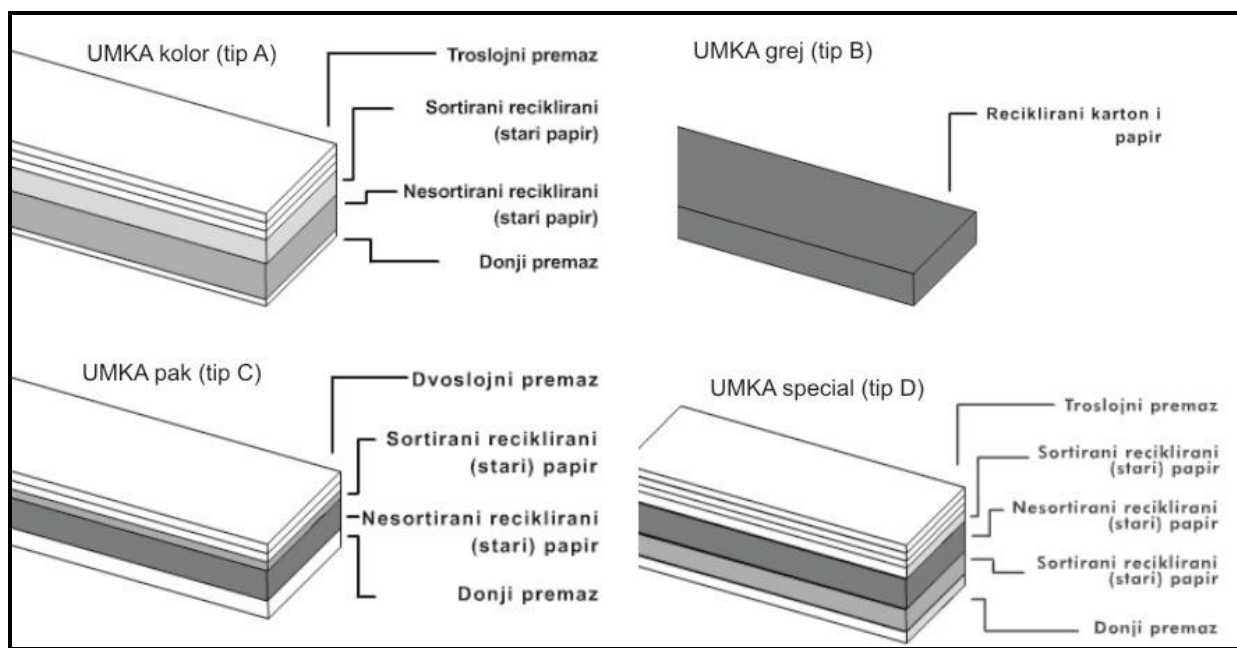
- 4) analitička separaciona kolona *IonPac*<sup>®</sup>-AS14-4 mm,
- 5) analitička pretkolona (zaštitna kolona) *IonPac*<sup>®</sup>-AG14-4 mm i
- 6) hromatografski softver *Dionex Peaknet* (verzija 5.1) za kontrolu rada instrumenta i prikupljanje i obradu rezultata.

Za direktno, programirano unošenje standarda i uzoraka u injektor jonskog hromatografa korišćen je poseban uređaj za automatsko unošenje uzoraka (auto-sempler) *Spectra-Physics* model AS3500. I analitičke kolone i pretkolone koje su korišćene u ovim ispitivanjima ispunjene su istom polimernom smolom za anjonsku izmenu, od proizvođača *Dionex*.



### 3. PROIZVODNJA KARTONA I KRUŽENJE VODE U FABRICI UMKA

Fabrika kartona Umka je jedina farbrica kartona u Srbiji. Fabrika se nalazi na desnoj obali reke Save, oko 20 kilometara zapadno od Beograda. Osnovana je 1939. godine kada je započeta proizvodnja pune lepenke, a proizvodnjom kartona fabrika se bavi od 1968. godine. Karton se u fabrici Umka proizvodi u četiri osnovna tipa, koji se razlikuju po broju slojeva, sirovinskom sastavu slojeva, kao i po broju premaza na površini. Gramatura svih kartona se kreće od 230 do 500 g/m<sup>2</sup>. Proizvodni program fabrike kartona Umka, sa strukturom različitih tipova kartona prikazan je na slici III-2.



**Slika III-2.** Proizvodni program fabrike kartona Umka [147]

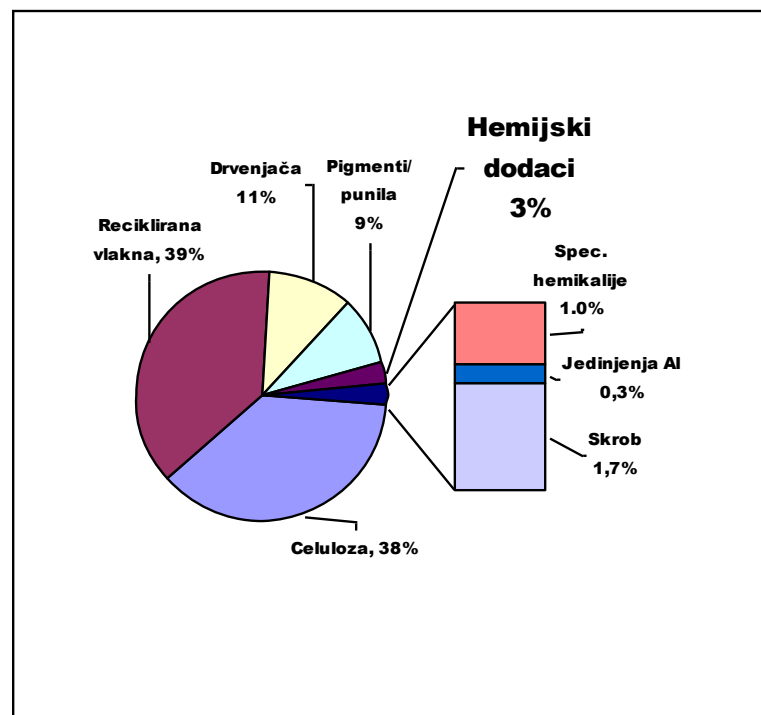
Fabrika proizvodi hromo karton (eng. *white-lined chipboard*) u kvalitetima:

- GD2 - Umka kolor (gramature 230-500 g/m<sup>2</sup>),
  - GD3 - Umka pak (gramature 230-450 g/m<sup>2</sup>),
  - GT2 - Umka special (gramature 280-500 g/m<sup>2</sup>),
- kao i sivi karton (eng. *gray board*), gramature 230-450 g/m<sup>2</sup>.

Sadašnji kapacitet proizvodnje u FK Umka iznosi oko 80.000 tona godišnje, što je postignuto nakon rekonstrukcije u fabrici koja je obavljena tokom 2006. godine i nakon ugradnje dva dodatna formera na karton mašini 2009. godine [147]. Karton proizveden u fabrici Umka ima široku primenu u izradi kartonske ambalaže za potrebe prehrambene i konditorske industrije, farmaceutske, hemijske, duvanske, tekstilne, automobilske industrije i industrije rezervnih

delova za mašinsku industriju. Takođe, proizvedeni karton se koristi za laminiranje u proizvodnji transportne ambalaže. Karton se proizvodi i isporučuje u listovima ili rolnama, u zavisnosti od zahteva kupaca. Proizvodnja kartona se vrši na karton mašini, čije je radna širina 320 cm.

Osnovne sirovine u proizvodnji papira i kartona mogu biti sve vlaknaste materije (primarne ili sekundarne sirovine) koje predstavljaju izvor vlakana – biljna vlakna (drvo, jednogodišnje biljke), životinjska vlakna (prvenstveno ovčija vuna), zatim mineralna vlakna (azbest i staklena vuna) i sintetička vlakna. U fabrici Umka kao osnovna sirovina se koriste tzv. sekundarne (upotrebljene) sirovine (reciklirana vlakna), pod kojima se podrazumevaju sve vrste stare hartije, upotrebljeni štampani materijali, stare krpe i tkanine [148]. U pomoćne sirovine pri proizvodnji papira spadaju punioci i pigmenti, razni aditivi, skrob, soli aluminijuma i sintetski i modifikovani prirodni aditivi. Do skora se kao izvor vlaknastih materija - osnovna sirovina u proizvodnji papira koristila čista celuloza, ali se poslednjih godina, iz ekoloških i ekonomskih razloga prešlo na reciklirana vlakna. Taj trend je prihvaćen i primenjen na nivou globalne celulozno-papirne industrije. Primena osnovnih i pomoćnih sirovina u fabrikama za proizvodnju papira i kartona, na bazi svetskog proseka u 2004. godini prikazana je na slici III-3.



**Slika III-3.** Maseni udeli sirovina i hemijskih aditiva u proizvodnji papira u 2004. godini (svetski prosek baziran na proizvodnji 350 miliona tona papira) [149]

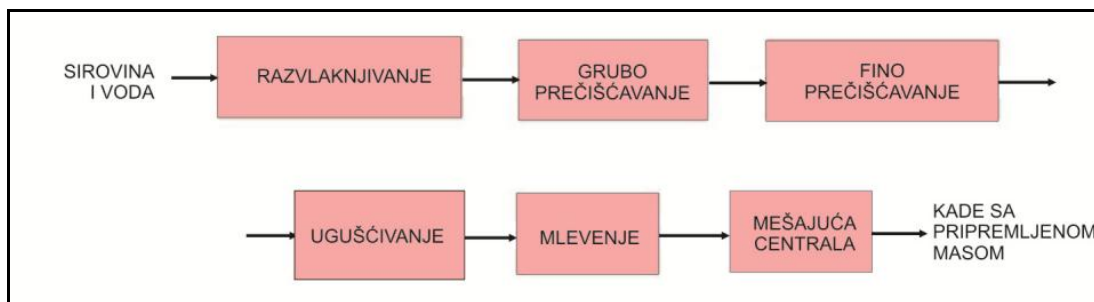
Na karton mašini fabrike Umka, godišnje se proizvede do 80.000 tona svih vrsta hromo-kartona gramatura od 230 do 550 g/m<sup>2</sup> (slika III-2). Proizvodnja se zasniva na opštim principima proizvodnje kartona, a sastoji se iz pripreme papirne mase i izrade kartona na karton mašini.



### 3.1. PRIPREMA MASE

Proizvodnja kartona počinje pogonom za pripremu mase, u kome se vrši prerada-razvlaknjivanje i prečišćavanje vlaknastih sirovina u oblik pogodan za proizvodnju na karton mašini. U pripremi mase treba da se dobije vlaknasta suspenzija definisane gustine.

Vlaknaste sirovine za proizvodnju kartona čine stari papir – reciklirana vlakna, otpaci sa karton mašine, drvenjača i mulj sa postrojenja za prečišćavanje otpadnih voda. Pored navedenih vlaknastih sirovina, u tehnološkom procesu se kao sirovine koriste i punila. Proizvodnja kartona zahteva i korišćenje pomoćnih hemikalija koje povećavaju efikasnost proizvodnje (retenciona sredstva, premazi i drugo). Voda, vodena para i električna energija predstavljaju osnovne pokretače proizvodnog procesa i neophodni su za proizvodnju papira. Na slici III-4 prikazan je blok dijagram pripreme papirne mase.



**Slika III-4.** Blok dijagram procesa pripreme papirne mase [147, 150]

Linija za pripremu mase počinje razvlaknjivanjem vlaknaste sirovine pomoću vode u posebno konstruisanom uređaju za razvlaknjivanje – palperu (eng. *Pulper*). Ovaj uređaj, u koji se ubacuju vlaknasta sirovina u čvrstom stanju i voda, predstavlja cilindričnu posudu na čijem se dnu nalazi posebno profilisan turbo rotor. Mehaničkim razdvajanjem i bubrenjem vlakana pod dejstvom vode, u palperu se dobija ujednačena suspenzija određene gustine, koja se može transportovati pumpama i cevovodima. Na dnu palpera nalazi se perforirani lim za isticanje pripremljene suspenzije.

U toku prerade otpadnog papira, na izlazu iz palpera često zaostaju izvesne količine čvrsto vezanih grudvica u koje voda nije prodrla. Za dovršenje procesa razvlaknjivanja, najekonomičnije rešenje je korišćenje uređaja za dopunsko razvlaknjivanje, koji pored osnovne funkcije, vrše i izdvajanje nečistoća iz sirovine.

U uređajima za grubo prečišćavanje vrši se sortiranje i odstranjivanje grubih nečistoća iz papirne mase. Ovi uređaji rade na principu razdvajanja tokova prečišćene suspenzije i izdvojenih nečistoća. Pošto izvesna masa kvalitetnog vlakna (oko 10 %) izlazi zajedno sa nečistoćama, potrebno je primeniti

dvostepeno, a često i trostepeno prečišćavanje. Za mlevenje delimično prečišćene i razvlaknjene sirovine, koriste se različiti tipovi mlinova. Održavanje ujednačene gustine suspenzije i efikasno mešanje različitih komponenata postiže se primenom mešalica. Mešalice se mogu postavljati u odgovarajuće prihvatne kade ili posude koje mogu biti horizontalne ili vertikalne. Najviše se koriste propelerske mešalice.

Nakon razvlaknjivanja sirovine pomoću vode, sadržaj čvrste mase u suspenziji obično iznosi 4 %, dok je sadržaj vode 96 %. Konzistencija pripremljene i prečišćene papirne mase na ulasku u karton mašinu zavisi od željene gramature kartona, a obično iznosi 0,2 – 1,0 % čvrste materije. Tokom pripreme mase vrši se i razblaživanje vlaknaste suspenzije, za šta se može koristiti ili sveža tehnološka voda ili povratna voda.

## 3.2. KARTON MAŠINA

Karton mašina se sastoji iz tri osnovne grupe uređaja, i to: mokra grupa, sušna grupa, uređaj za premazivanje kartona i završna grupa karton mašine.

### 3.2.1. *Mokra grupa*

Mokra grupa uređaja na karton mašini započinje natokom mase u suspenziji, a završava se partijom presa. Ova grupa obuhvata tri uže celine uređaja:

- a) uređaj za natok suspenzije na karton mašinu,
- b) partiju sita i
- c) partiju presa.

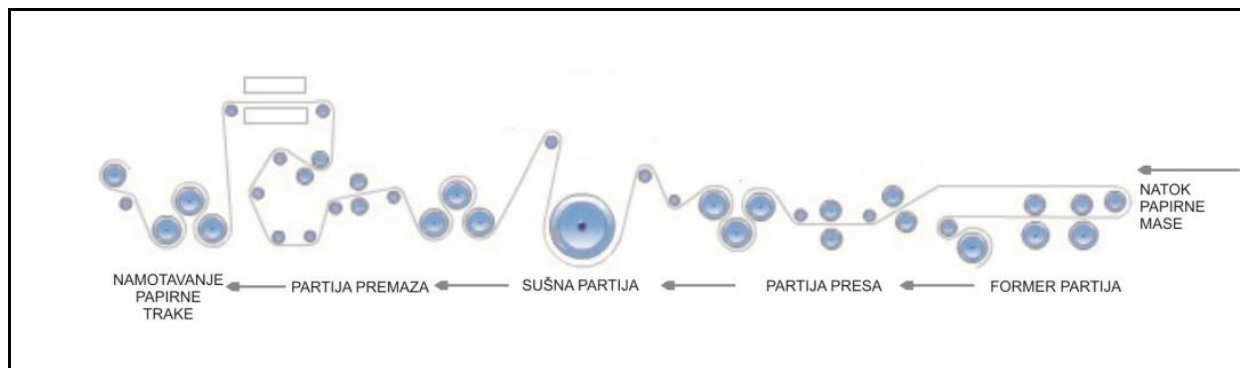
#### Uređaj za natok

Dostizanje i održavanje konstantne vrednosti gustine suspenzije na ulasku u karton mašinu, predstavlja jedan od osnovnih preduslova za proizvodnju kartona ujednačenih svojstava, posebno gramature. Uz konstantnu brzinu rada karton mašine, svaka promena gustine suspenzije utiče na promenu gramature papirne trake. Podešavanje gustine suspenzije postiže se u konstantnom delu karton mašine, koji obezbeđuje vezu između pripreme mase i karton mašine. Konstantni deo karton mašine prethodi partiji sita i postoji za svako sito posebno. Šematski prikaz osnovnih procesa na karton mašini dat je na slici III-5.

Proizvodnja kartona na karton mašini počinje kontinualnim i ravnomernim izlivanjem pripremljene papirne suspenzije na sito (former partiju). Ovo se vrši pomoću specijalno konstruisanog uređaja koji se naziva natok.







**Slika III-5.** Šema procesa na karton mašini [147, 150]

### Partija sita

U fabrici Umka koriste se okrugla sita (formeri) kojih ima ukupno sedam. Nazivaju se formeri, jer se na njima vrši formiranje, tj. oblikovanje papirne trake. Ceđenjem kroz žičano sito uklanja se najveći deo vode iz suspenzije i formira se traka papira. Sito je postavljeno na spoljnu površinu šupljeg rotirajućeg cilindra. Zbog postojanja četiri zone vakuuma, uređaj koji nosi sito za formiranje papirne trake naziva se usisni former. Vakuum omogućava usisavanje preostale vode iz papirne trake. Jačina vakuuma se može podešavati prema potrebi, odnosno vrsti kartona koji se proizvodi. Svih sedam okruglih sita čine former partiju karton mašine. Kartoni koji se proizvode mogu imati maksimalno sedam slojeva, zbog isto toliko formera.

### Partija presa

Na partiji presa, pomoću mehaničkog pritiska – linijski pritisak (čime se ujedno ostvaruje i ušteda energije) vrši se odstranjivanje preostale vode iz papirne trake. Na partiji presa voda se delimično odstranjuje, dok se njeno potpuno odstranjivanje vrši na sušnoj partiji karton mašine. U toku prolaska kroz partiju presa, papirna traka se suši pod pritiskom. U isto vreme povećava se jačina papira i poboljšavaju se njegova površinska svojstva. Partija presa sastoji se iz dva ili više rotirajućih valjaka koji su postavljeni koso jedan iznad drugog i između ovih valjaka prolazi papirna traka koju nosi beskonačna traka filca (uloga filca je da preuzme traku i da je dalje nosi kroz mašinu).

### **3.2.2. Sušna grupa**

Sušna grupa karton mašine sastoji se iz sušnih cilindara koji se zagrevaju pomoću pare i ventilacije sa dovodom vrućeg vazduha. Na početku sušne partije, kartonska traka je u delimično čvrstom stanju pa se transportuje pomoću filca, a kasnije i sama preko cilindara.

Najznačajniji deo sušne partije su sušna sita. Ona imaju zadatak da ravnomerno pritiskaju vlažnu kartonsku traku, kako bi se izbegla njena valovitost.



Tek u sušnoj partiji karton dobija svoju konačnu čvrstinu. Do tog vremena u vlažnoj kartonskoj traci vlakanca se zajedno održavaju pomoću filca. Kada papirna traka stekne dovoljnu čvrstinu, nju više ne vodi filc kroz sušnu partiju, već se ona dalje oslanja samo na sušne cilindre. Na karton mašini su nakon sušne partije, ugrađena četiri agregata za premazivanje – tri za gornji i jedan za donji premaz.

### 3.2.3. Završna grupa

U završnoj grupi obavljaju se doradne operacije na kartonu, tokom koje karton dobija svojstva finalnog proizvoda. Završnu grupu čine: uređaj za hlađenje kartonske trake, uređaj za glačanje i uređaj za namotavanje kartonske trake. U natoku je moguće kontrolisati razmak gornjeg i donjeg graničnika za isticanje papirne suspenzije na sito, čime se utiče na gramaturu sloja koji se formira.

Prvi sloj kartona formira se na prvom formeru, a zatim se pomoću pokretne trake od filca prenosi do sledećeg formera, gde se spaja sa papirnom trakom oformljenom na tom formeru. Zatim se tako spojena traka dovodi do sledećeg formera, gde se dodaje još jedan sloj. Postupak se ponavlja na svakom sledećem formeru do željenog broja slojeva, nakon čega se oformljena traka kartona transportuje do partije presa.

Nakon izlaska iz sitove partije, sadržaj suve materije u papirnoj traci iznosi prosečno oko 20 % (16 – 23 %). Na izlasku iz partije presa, gde se voda uklanja mehanički (pritiskom), sadržaj suve materije iznosi čak 40 – 50 %. Partija presa se sastoji od konvencionalnih presa. Filc koji je upotrebljen za transport papirne trake, pere se mehanički i hemijski pomoću brizgaljki sa vodom ili rastvorom kiseline.

U sušnoj partiji primenjuje se termički način odvođenja vode, te je na izlazu iz sušne partije sadržaj suve materije 91 – 95 %. Na sitovoj partiji papir mašine odvede se 100–170 kg vode/kg proizvedenog papira u partiji presa samo 2-4 kg vode/kg, dok se u sušnoj partiji odvede svega 1,0 do 1,5 kg vode/kg proizvedenog papira. Iako se u sušnoj partiji odvodi najmanja zapremina vode, u ovom delu papir mašine se potroši velika količina toplote [54].

Sušna partija se sastoji od devet sušnih grupa. Nakon osme sušne grupe sledi uređaj za premazivanje. Traka kartona se premazuje jednostrano ili obostrano. Posle prolaska kroz devetu sušnu grupu, traka kartona sa izlaznom suvoćom 90-95% namotava se u rolnu, čime je postupak proizvodnje okončan.



### 3.3. RECIRKULACIJA VODE

Ekonomična proizvodnja kartona zasniva se na maksimalnom iskorišćenju sirovina, vode, pomoćnih hemikalija, aditiva i energije. Jedan od najvažnijih preduslova za postizanje ekonomične proizvodnje jeste racionalizacija potrošnje vode, čime se takođe smanjuje i zapremina otpadnih voda. Evropska direktiva o zaštiti životne sredine obavezuje proizvođače papira da smanje potrošnju vode i uvedu efikasne sisteme za prečišćavanje. Krajnji cilj u tom smislu treba da bude maksimalno zatvaranje tokova vode primenom recirkulacije, što znači da treba stalno kontrolisati sastav vode zbog dobijanja proizvoda dobrog kvaliteta.

Radi jednostavnijeg sagledavanja sistema voda u fabrici kartona Umka, svi tokovi vode se mogu posmatrati kroz tri osnovne faze koje su prikazane na slici III-6.



**Slika III-6.** Osnovne faze kruženja vode u fabrici kartona [150]

Faze prikazane na slici III-6 sukcesivno slede jedna drugu, tako da kvalitet vode u svakoj fazi zavisi od kvaliteta vode u prethodnim fazama. Filter stanica koja se koristi za pripremu tehnološke vode, treba da obezbedi ujednačen i postojan kvalitet tehnološke vode, nezavisno od promena kvaliteta ulazne vode. Ovo je posebno značajno za slučajeve incidentnog zagađenja na gornjem toku Save, kao i u slučaju visokih vodostaja, kada se kvalitet rečne vode drastično narušava. Analiza i kontrola kvaliteta vode, može se posmatrati u svakoj od pojedinačnih faza.

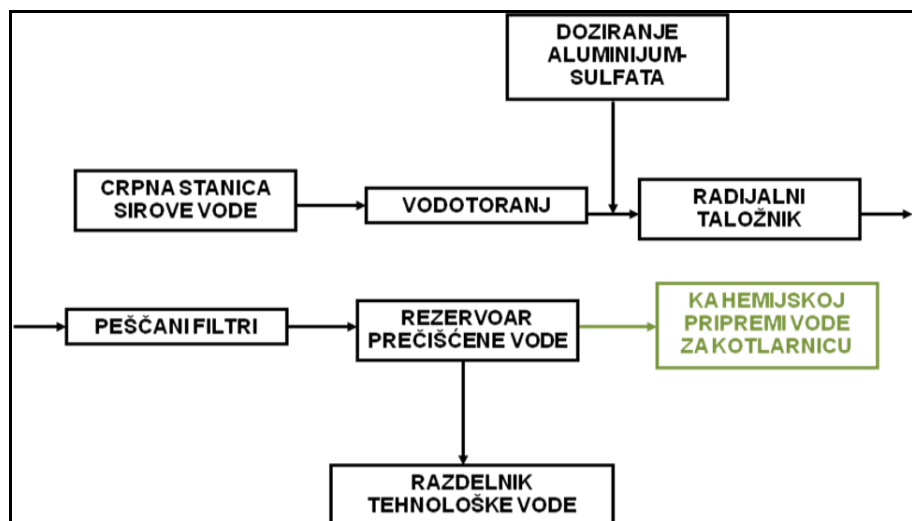
Vrednost potrošnje vode praktično predstavlja i zapreminu ukupnih otpadnih voda koje nastaju u tehnološkom procesu. Minimalna razlika u ovim vrednostima potiče od isparavanja vode u sušnom delu karton mašine. Na taj način se iz sistema nepovratno gubi 1-1,5 m<sup>3</sup> vode po toni proizvedenog kartona. Praćenje potrošnje i kvaliteta vode u osnovnim fazama proizvodnog procesa predstavlja najvažniji preduslov za zatvaranje kružnih tokova vode.

### 3.3.1. Priprema tehnološke vode

Tehnološka voda predstavlja posebnim postupkom pripremljenu vodu koja se koristi za potrebe tehnološkog procesa (kao sirovina, rastvarač, medijum za prenos toplote...) i koju karakteriše zahtevani kvalitet. Danas se retko mogu naći izvorišta sa dovoljnim kapacitetom vode koja se bez dodatne obrade mogu neposredno koristiti za industrijske potrebe. Za potrebe industrije papira i kartona voda mora imati strogo propisan kvalitet, jer od stepena čistoće tehnološke vode zavisi uspešna proizvodnja. Od čistoće tehnološke vode zavisi stanje i održavanje procesne opreme, kao i mogućnost recirkulacije iskorišćene vode.

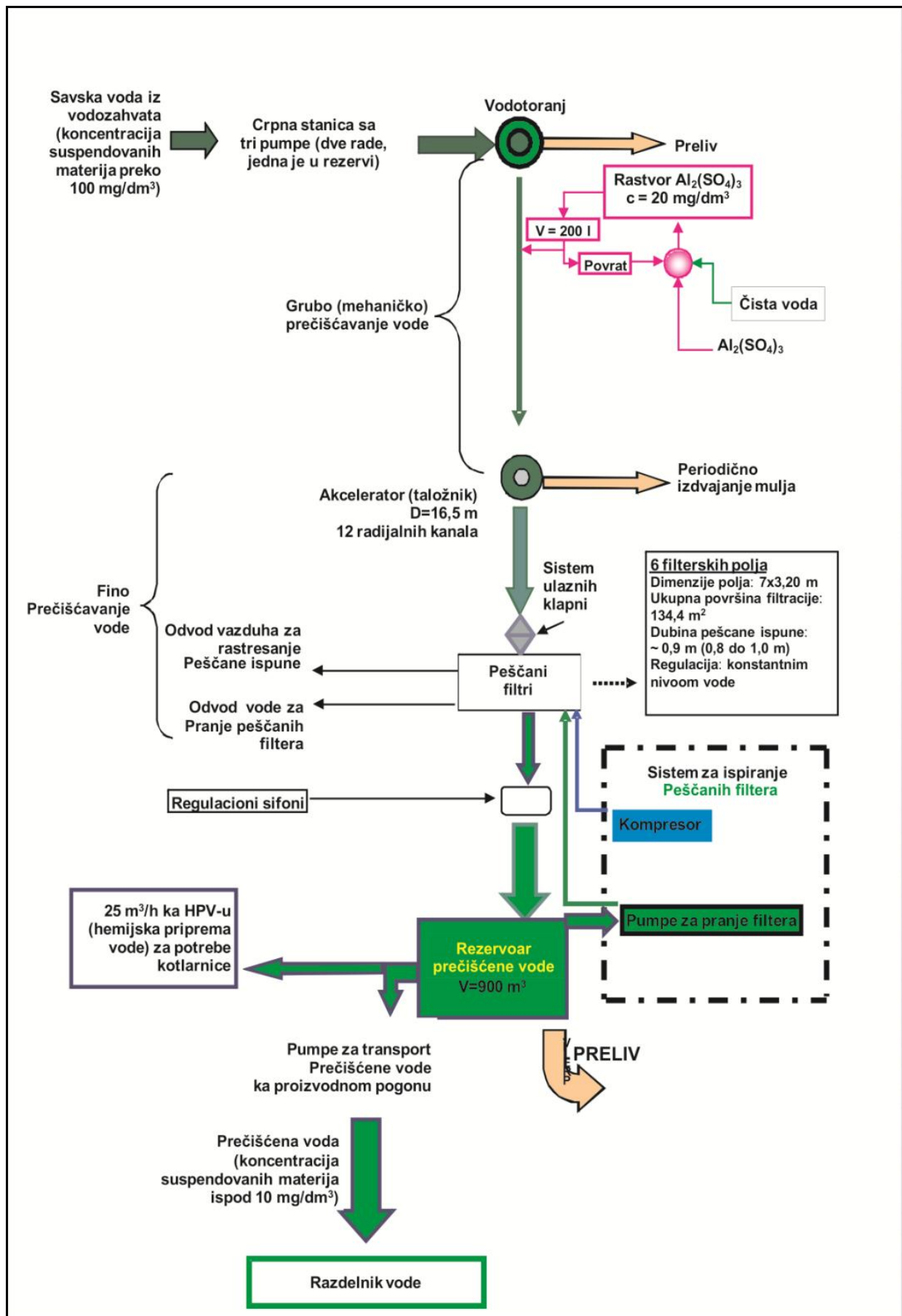
Za ocenu kvaliteta vode vrši se analiza fizičkih, hemijskih i mikrobioloških svojstava vode. Na ovaj način se dobija kompletna analiza kvaliteta sirove vode. Tek kada je na ovaj način voda potpuno definisana, može se projektovati uređaj ili sistem za obradu vode koji će funkcionisati efikasno i ekonomično.

U fabrici kartona Umka, za potrebe tehnološke vode, kao i za napajanje parnog kotla – proizvodnju pare, koristi se prečišćena voda reke Save. Voda za piće i sanitarne potrebe obezbeđuje se iz Beogradskog vodovoda i nije uključena u ukupnu potrošnju tehnološke vode. Prečišćavanje savske vode je neophodno da bi se uklonile suspendovane i rastvorene štetne materije koje mogu prouzrokovati loše funkcionisanje opreme, zapušavanje cevi, pojavu korozije, mulja i sl. Cilj pripreme vode predstavlja uklanjanje suspendovanih i rastvorenih materija i koloida, podešavanje pH vrednosti, tvrdoće i alkaliteta. Blok dijagram linije za pripremu tehnološke vode prikazan je na slici III-7.



**Slika III-7.** Blok dijagram linije za pripremu tehnološke vode [150]

Sirovom vodom fabrika se snabdeva pomoću crpne stanice koja je postavljena na obali reke Save. Zahvaćena voda se odvodi u vodotoranj, a nakon toga u postrojenje za pripremu tehnološke vode – filter stanicu, gde se vrši mehaničko i fizičko-hemijsko prečišćavanje vode, kao što je prikazano na slici III-8.



Slika III-8. Šema tehničko-tehnološke pripreme vode u fabrici Umka [147,150]



Voda najpre prolazi kroz sita (gruba, srednja i fina sita), a zatim sledi doziranje koagulanta – aluminijum-sulfata,  $Al_2(SO_4)_3$ . Taloženje se odvija u radijalnom taložniku (slika III-9, a) pri čemu se iz vode uklanjaju fine čestice gline, ilovače i mikroorganizmi, kao i čestice nastale koagulacijom. Nakon taloženja sledi filtracija na peščanim filtrima, tokom koje se vrši uklanjanje preostalih čestica koje se nisu istaložile iz vode (slika III-9, b). Najveći deo pripremljene tehnološke vode koristi se za pranje sita i filca karton mašine, dok se manji deo koristi u pripremi papirne mase za napajanje uređaja za razvlaknjivanje i kada za dopunu.



a)

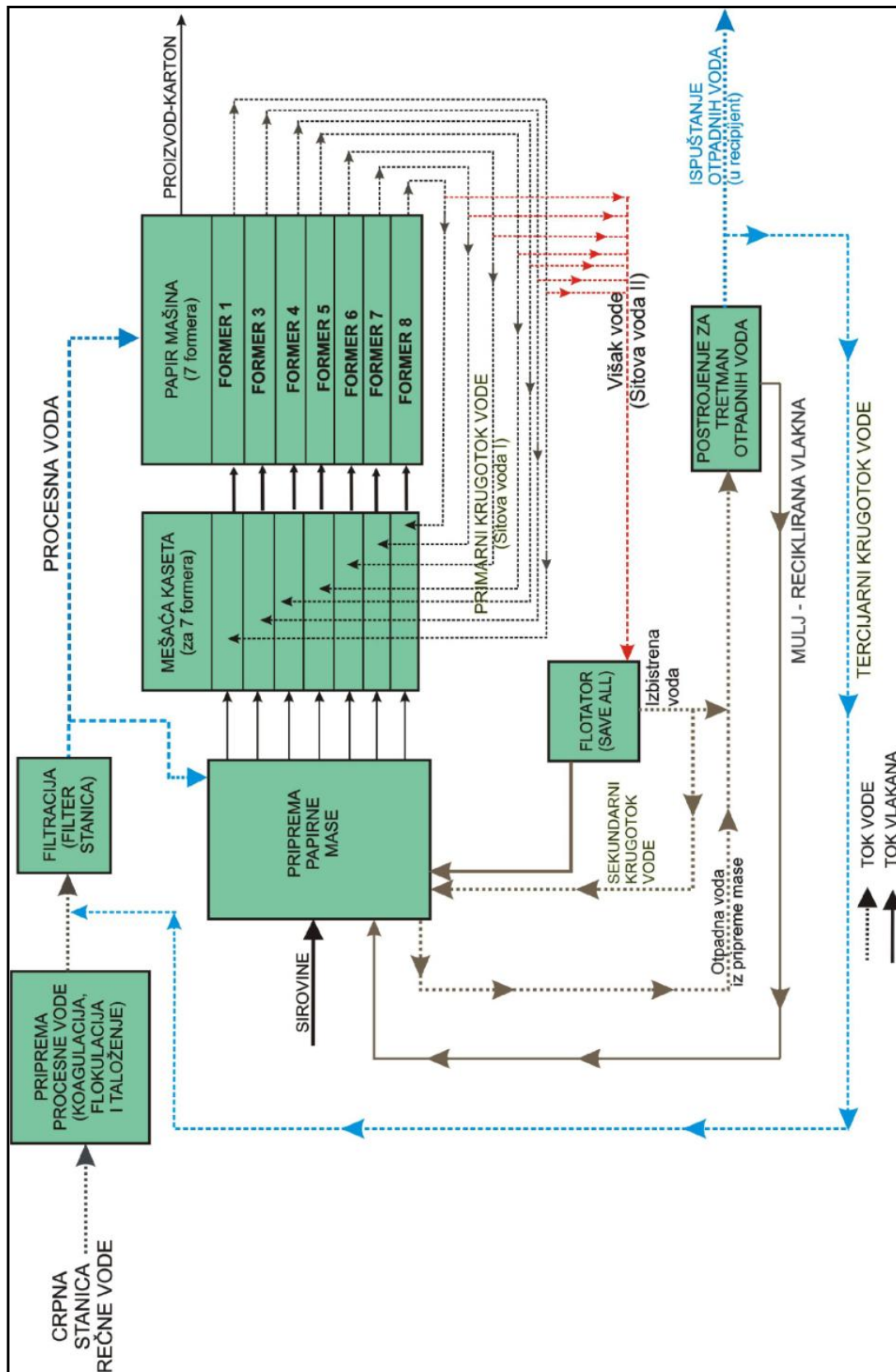
b)

**Slika III-9.** Izgled radijalnog taložnika (a) i filterskog polja (b) linije za pripremu tehnološke vode u fabrici kartona Umka

### 3.3.2. Recirkulacija i ponovna upotreba vode

U pogonu pripreme mase i na karton mašini postoje lokalni tokovi kruženja i recirkulacije vode koji podrazumevaju korišćenje prečišćene ili neprečišćene upotrebljene vode u procesima koji ne zahtevaju svežu vodu. Na ovaj način se smanjuje potrošnja sveže vode. Tako se, na primer, upotrebljena voda sa duple sitove prese u pripremi mase, sakuplja u posebnoj kadi, a zatim koristi za napajanje vodom uređaja za razvlaknjivanje. Višak vode, koji se ne može ponovo iskoristiti ili recirkulirati, odvodi se preko preliva u tehnološki kanal otpadnih voda. Sistem kruženja vode u fabrici kartona Umka prikazan je na slici III-10.

Sa svakog formera karton mašine, proceđena voda koja je bogata vlaknima, sakuplja se u kade kao *sitova voda I* i povratnim tokom se vraća u proces i koristi u uređaju za razvlaknjivanje sirovine, dok se višak sitove vode mehaničkim putem prečišćava na flotatoru. Prečišćena voda sa flotatora, zajedno sa viškom sitove vode i prečišćenom vodom iz postrojenja za prečišćavanje otpadnih voda, sakupljaju se u zajedničkoj kadi. Odavde se po potrebi, povratnim tokom koriste za regulisanje gustine papirne suspenzije u konstantnom delu karton mašine. Višak vode sa uređaja u pogonu pripreme mase i sa karton mašine, sakuplja se i odvodi u tehnološki kanal otpadnih voda.



Slika III-10. Kruženje vode u fabrici (primarni, sekundarni i tercijarni krugotok vode) [150]



### 3.3.3. Nastanak i prečišćavanje otpadnih voda

U fabrici kartona UMKA otpadne vode nastaju u gotovo svim tehnološkim procesima i operacijama u kojima se voda koristi. Otpadnom vodom se smatra samo ona voda koja se nakon upotrebe ne može više prečistiti ili direktno upotrebiti za drugi tehnološki proces koji zahteva niži kvalitet vode. Otpadne vode se sakupljaju zasebno u pogonima pripreme mase i na karton mašini. U tehnološkom kanalu otpadnih voda mešaju se otpadne vode iz oba pogona, čineći zbirne otpadne vode.

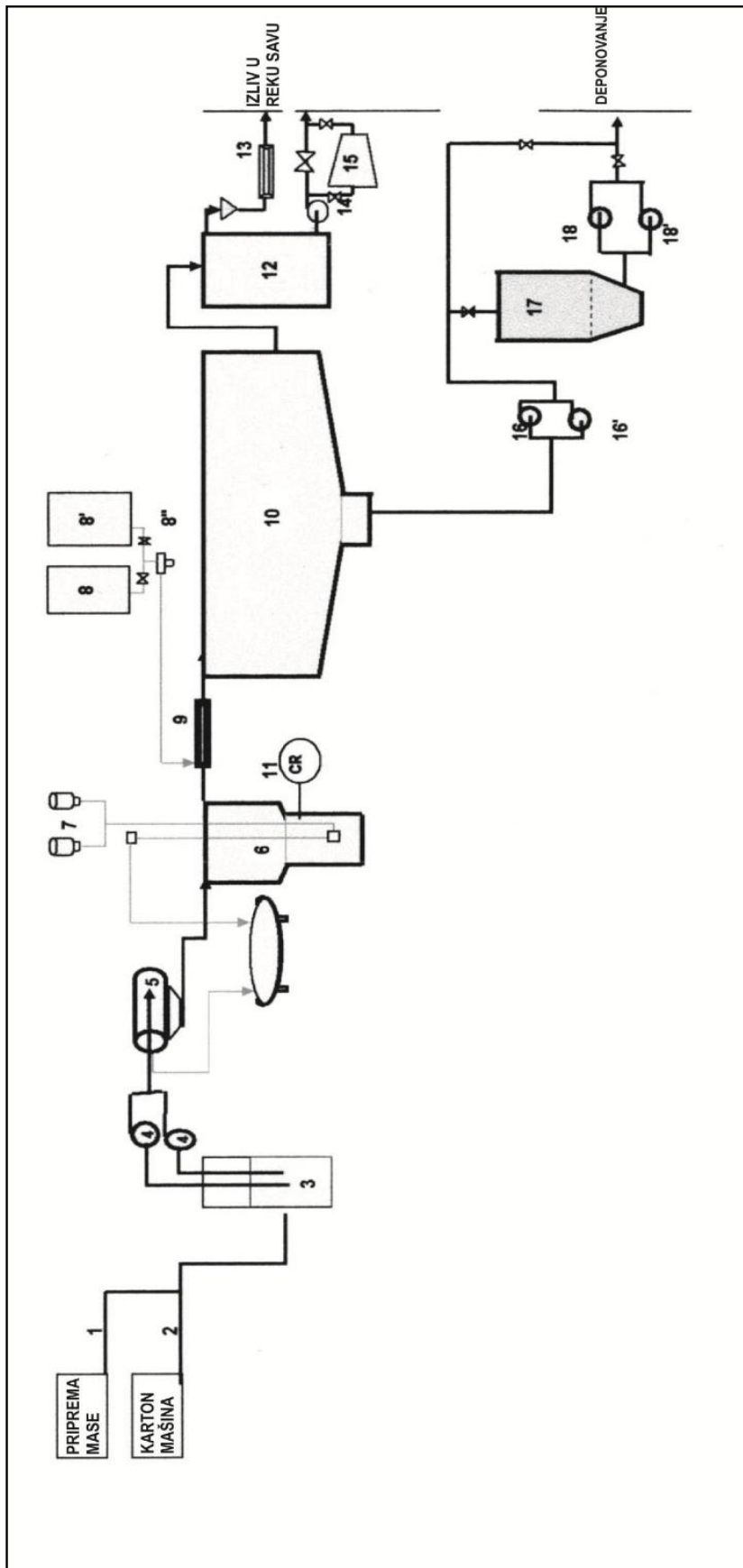
U fabrici se vrši merenje zapreminskog protoka otpadnih voda, određivanje sadržaja suspendovanih materija, kao i merenje pH vrednosti i temperature otpadne vode. Parametri zbirne otpadne vode na izlasku iz proizvodnog pogona ukazuju na promenljiv kvalitet vode i uglavnom visok stepen zagađenja, jer sadržaj organskih materija (iskazan preko HPK i BPK parametra), rastvorenog kiseonika, ukupnih suspendovanih materija, amonijum jona i fenola, prevazilazi maksimalno dopuštene koncentracije za ispuštanje u recipijent, pa je neophodno prečišćavanje ovih voda. Zbirna tehnološka otpadna voda prečišćava se na postrojenju za tretman otpadnih voda, čija je blok šema data na slici III-11.

Obrada otpadnih voda zasnovana je na fizičko–hemijском prečišćavanju (koagulacija – flokulacija – taloženje) [151]. U cilju povećanja efikasnosti prečišćavanja doziraju se pomoćne hemikalije: oko 400 mg/L  $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$  (koagulant) i oko 3 mg/L poliakrilamida (PAM) kao flokulant. Postrojenje za tretman otpadnih voda je projektovano za protok otpadne vode od 600 m<sup>3</sup>/h.

Voda ulazi na postrojenje preko usisnog bazena. Odatle se centrifugalnim pumpama odvodi u rotirajući bubanj gde se vrši odvajanje grubih nečistoća (krupnijih komada, plastike, stiropora i sl.). Nakon toga voda ulazi u peskolov, u kome se uklanjaju suspendovane materije (pesak, glina...). Pomoću kompresora za vazduh, voda se obogaćuje kiseonikom, što je neophodno za dalje faze obrade. Neposredno pre ulaska u radijalni taložnik, doziraju se flokulant i koagulant, aluminijum-sulfat,  $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ . Nakon taloženja, izbistrena voda se usmerava ka rezervoaru prečišćene vode. Kompletna analiza vode, koja se sprovodi za sirovu savsku vodu, kao i za neprečišćenu i prečišćenu otpadnu vodu, vrši se jedanput u tri meseca od strane ovlašćene ustanove [152, 153]. Na slici III-12. dat je izgled egalizacionog bazena za otpadne vode (a) i radijalnog taložnika sa lamelnim odvodima prečišćene vode (b).







**Slika III-11.** Šematski prikaz postrojenja za tretman otpadnih voda u fabrici Umka [147]

**Legenda:** 1 – kanal otpadne vode iz pripreme mase; 2 – kanal otpadne vode sa karton mašine; 3 – egalizacioni bazen; 4,4' – centrifugalne pumpe; 5 – vibraciono sito; 6 – peskolov; 7 – kompresori za vazduh; 8 – doziranje flokulanta; 9 – merač protoka; 10 – radijalni taložnik; 11 – merač pH vrednosti I temperature; 12 – bazen čiste vode; 13 – merač protoka; 14 – pumpa za čistu vodu; 15 – rotaciona jedinica za by-pass tretman; 16, 16' – muljne pumpe; 17 – rezervoar za mulj; 18, 18' – muljne pumpe



a)

b)

**Slika III-12.** Egalizacioni bazen za otpadne vode (a) i radijalni taložnik sa lamelarnim odvodima prečišćene vode (b)

Tokom prečišćavanja otpadnih voda nastaju velike zapremine otpadnog mulja. Pomoću muljnih pumpi, nastali mulj (gustine oko 3-5 % čvrste materije) transportuje se u rezervoar za mulj. Nastali mulj se po potrebi kao sirovina vraća u proces pripreme mase, gde se u određenom procentu meša sa starim papirom. Ustanovljeno je da ponovna upotreba mulja utiče na smanjenje mehaničke čvrstoće proizvedenog kartona, pa se navedena praksa vraćanja mulja koristi samo u retkim slučajevima kada se proizvode lošije vrste kartona.

Čvrsti otpad u proizvodnji kartona potiče iz uređaja za prečišćavanje vlaknaste sirovine u pripremi mase. Najviše otpada nastaje na liniji za preradu starog papira. U otpadu ima peska, metalnih delova od spajalica, bitumena i sl. Ovako nastali čvrsti otpad odlaže se na fabričku deponiju i povremeno odvozi na gradske deponije.

## 4. PRELIMINARNA ISPITIVANJA POTROŠNJE I KVALITETA VODE

U ovom poglavlju je dat pregled rezultata analize potrošnje sveže vode i kvaliteta tehnoloških i otpadnih voda u fabrici kartona Umka u poslednjih deset godina. Podaci prezentovani u ovom poglavlju su rezultat redovnih merenja i analiza koje se vrše u fabrici i u ovlašćenim laboratorijama za ispitivanje kvaliteta voda. Pored toga, prikazani su i neki komparativni rezultati analiza potrošnje i kvaliteta vode u papirnoj industriji, u postrojenjima koja proizvode karton i koja su po strukturi slična fabrici kartona Umka.

Rezultati merenja potrošnje i kvaliteta vode odnose se na merenje protoka vode, koncentracije jedinjenja organskog i neorganskog porekla, kao i merenja standardnih parametara kvaliteta (temperatura, pH vrednost, sadržaj suspendovanih materija, sadržaj rastvorenog kiseonika i elektroprovodljivost), čije vrednosti mogu da ukažu na kvalitet procesne vode. Prikazani su i rezultati analiza vode papirne industrije dobijeni iz Instituta za celulozu i papir iz Ljubljane za nekoliko različitih postrojenja za proizvodnju papira.

### 4.1. POTROŠNJA I KVALITET TEHNOLOŠKE VODE

#### 4.1.1. *Potrošnja vode*

Poslednjih desetak godina, u fabrici kartona Umka se primenjuju intenzivne mere za racionalizaciju potrošnje vode, koja je motivisana ekonomskim parametrima, tj. rastućom cenom sveže vode i težnjom da se smanji zapremina nastalih otpadnih voda.

Merenje potrošnje tehnološke vode u fabrici Umka vrši se kontinualno pomoću merača protoka koji je postavljen početkom 2004. godine na crpnoj stanici sirove vode. Očitavanje protoka vode vrši se tri puta dnevno. Prema podacima iz fabrike, na početku snimanja potrošnje vode, prosečna vrednost protoka sirove savske vode iznosila je 445 m<sup>3</sup>/h. S obzirom na to da je u posmatranom periodu dnevna proizvodnja kartona iznosila od 160 do 200 tona, potrošnja vode je varirala od 53,4 m<sup>3</sup>/t do 66,8 m<sup>3</sup>/t. Evropska norma za potrošnju vode pri proizvodnji kartona iz mešanih primarnih i sekundarnih vlakana iznosi 8 – 15 m<sup>3</sup> po toni proizvoda [9], što ukazuje na potrebu rekonstruisanja sistema voda u cilju racionalizacije potrošnje vode.

Još 2004. godine je izvršena detaljna analiza potrošnje sveže vode u fabrici i poređenje sa vrednostima potrošnje vode u evropskim fabrikama kartona. Pored znatno veće vrednosti ukupne specifične potrošnje sveže vode (oko



70 m<sup>3</sup>/t u poređenju sa 15 m<sup>3</sup>/t po evropskim normama za potrošnju vode), uočena su značajna odstupanja:

- potrošnja vode za potrebe vakuum pumpi je bila izrazito visoka (17,8 m<sup>3</sup>/t u poređenju sa uobičajenom vrednošću od 3,2 m<sup>3</sup>/t); za potrebe vakuum pumpi može se koristiti i prečišćena voda sa max. 200 mg/L suspendovanih materija;
- za pripremu mase se koristilo ukupno 6,4 m<sup>3</sup>/t sveže vode, dok se u savremenim postrojenjima, za pripremu mase u potpunosti koristi prečišćena upotrebljena voda;
- zapremina otpadne vode iz karton mašine je iznosila 44,7 m<sup>3</sup>/t, što je predstavljalo ekstremno visoku vrednost u poređenju sa 7 m<sup>3</sup>/t, koliko se troši u savremenim evropskim postrojenjima.

#### 4.1.2. Kvalitet tehnološke vode

Od kontrolnih parametara tehnološke vode, u fabričkoj laboratoriji se određuje samo sadržaj suspendovanih materija, dok se pH vrednost i temperatura mere on-line. Određivanje sadržaja suspendovanih materija se vrši tri puta dnevno. Rezultati se beleže u dnevnom izveštaju o kontroli kvaliteta voda. Na osnovu dobijenih vrednosti sadržaja suspendovanih materija u sirovoj savskoj i tehnološkoj vodi u tromesečnom periodu oktobar–decembar 2009. godine, izvršena je statistička obrada rezultata. Dobijene vrednosti prikazane su u tabeli III-1.

**Tabela III-1.** Rezultati statističke obrade vrednosti sadržaja suspendovanih materija u sirovoj savskoj i tehnološkoj vodi za period oktobar-decembar 2009. godine [147]

| Sadržaj suspendovanih materija (mg/L) | Sirova savska voda | Tehnološka voda |
|---------------------------------------|--------------------|-----------------|
| Broj merenja                          | 106                | 107             |
| Max. Vrednost                         | 92,0               | 14,5            |
| Min. Vrednost                         | 2,5                | 0,5             |
| Prosečna vrednost                     | 26,2               | 5,5             |

Na osnovu rezultata prikazanih u tabeli III-1 može se zaključiti da je tehnološka voda u posmatranom periodu imala zadovoljavajući kvalitet po pitanju sadržaja suspendovanih materija. Učinak izdvajanja suspendovanih materija na filter stanici iznosio je oko 85 %, što ukazuje na visoku efikasnost postrojenja za pripremu tehnološke vode. Po sadržaju suspendovanih materija, data tehnološka voda odgovara zahtevima za pijaću vodu. Ostali parametri kvaliteta tehnološke vode određivani su naknadno, a srednje vrednosti određivanih parametara, na bazi 37 uzoraka prikazane su u tabeli III-2.



**Tabela III-2.** Srednje vrednosti parametara kvaliteta tehnološke i sirove savske vode u periodu oktobar-decembar 2009. godine [147]

| Parametar →<br>Vrsta vode ↓ | Temperatura (°C) | pH vrednost | Elektroprovodljivost (μS/cm) | Sadržaj rastvorenog kiseonika (mg/L) | Sadržaj suspendovanih materija (mg/L) | Tvrdoća – ukupna (mg/L CaCO <sub>3</sub> ) | Sadržaj hlorida (mg/L) | Sadržaj sulfata (mg/L) | Potrošnja KMnO <sub>4</sub> (mg/L) |
|-----------------------------|------------------|-------------|------------------------------|--------------------------------------|---------------------------------------|--|------------------------|------------------------|------------------------------------|
| Sirova savska               | 9,2              | 7,55        | 383                          | 14,3                                 | 354                                   | 220  | 14,2                   | 3,6                    | 14,2                               |
| Tehnološka                  | 10,9             | 7,7         | 380                          | 14,2                                 | 49                                    | 240  | 17,7                   | 4,0                    | 9,7                                |

## 4.2. KARAKTER PROCESNIH I OTPADNIH VODA

### 4.2.1. Procesna voda

Primenom mera za racionalizaciju potrošnje vode u fabrici kartona Umka, neophodno je zadržati postojeći kvalitet tehnološke vode i poboljšati kvalitet otpadnih voda u skladu sa evropskim normama za ispuštanje otpadnih voda. Stoga je neophodno izvršiti analizu procesne vode u karakterističnim tačkama tehnološkog procesa, kako bi se mogao predvideti uticaj zatvaranja kružnih tokova vode na kvalitet tehnološke, povratne i otpadne vode, a time i na efikasnost procesa u celini.

Osnovni parametri vode koji su se u preliminarnim ispitivanjima određivali u cilju kontrole kvaliteta vode, obuhvataju fizičke i hemijske parametre. Izbor parametara za kontrolu kvaliteta vode u fabrici Umka izvršen je na osnovu iskustvenih podataka iz sličnih evropskih postrojenja koja proizvode karton. Kontrola kvaliteta vode vršena je na osnovu direktnog ili indirektnog određivanja sledećih parametara:

- temperature,
- pH vrednosti,
- elektroprovodljivosti,
- sadržaja rastvorenog kiseonika,
- sadržaja suspendovanih materija,
- ukupne tvrdoće,
- sadržaja hlorida,
- sadržaja sulfata i
- potrošnje kalijum-permanganata.

Ispitivanja su vršena u periodu oktobar-decembar 2009. godine, a srednje vrednosti određivanih parametara, na bazi 37 uzoraka prikazane su u tabeli III-3.



**Tabela III-3.** Srednje vrednosti parametara kvaliteta procesne i otpadne vode u fabrici Umka u periodu oktobar-decembar 2009. godine [147]

| Parametri →<br>Vrsta vode ↓           | Temperatura (°C) | pH vrednost | Elektroprovodljivost (μS/cm) | Sadržaj rastvorenog kiseonika (mg/L) | Sadržaj suspendovanih materija (mg/L) | Tvrdoća – ukupna (mg/L CaCO <sub>3</sub> ) | Sadržaj hlorida (mg/L) | Sadržaj sulfata (mg/L) | Potrošnja KMnO <sub>4</sub> (mg/L) |
|---------------------------------------|------------------|-------------|------------------------------|--------------------------------------|---------------------------------------|--|------------------------|------------------------|------------------------------------|
| Sitova voda II – svetla (gornji sloj) | 17,9             | 8,1         | 447                          | 16,25                                | 1015                                  | 248  | 28,4                   | 32,3                   | 270,2                              |
| Sitova voda II – tamna (srednji sloj) | 20,2             | 7,7         | 640                          | 19,23                                | 4980                                  | 720  | 35,5                   | 31,4                   | 597,2                              |
| Prečišćena voda nakon flotatora       | 19,7             | 7,6         | 657                          | 17,75                                | 86                                    | 300  | 35,8                   | 11,2                   | 796,3                              |
| Zbirna otpadna voda pre POV*          | 17,8             | 7,8         | 597                          | 15,24                                | 2290                                  | 420  | 31,9                   | 13,7                   | 597,2                              |
| Prečišćena voda nakon POV*            | 17,7             | 7,4         | 631                          | 14,86                                | 175                                   | 360  | 28,4                   | 14,5                   | 625,7                              |

\* POV – postrojenje za tretman otpadnih voda

Zbirni rezultati analize vode prikazani u tabeli III-3 ukazuju na to da je opšti kvalitet vode zadovoljavajući, jer je većina parametara u granicama preporučenih vrednosti – ne uočavaju se ekstremne vrednosti bilo kog parametra. Sadržaj suspendovanih materija u vodi, kao jedan od najvažnijih parametara za pravilno funkcionisanje postrojenja i opreme, kretao se u rasponu od 86 mg/L (u prečišćenoj vodi nakon flotatora) do 4980 mg/L u tamnoj sitovoj vodi, što je posledica velikog sadržaja vlakana.

Ispitivanja procesne vode u fabrici ukazuju na prisustvo kiseonika u dovoljnoj količini (od 14,86 do 19,23 mg/L), što je i očekivano kao posledica relativno otvorenog sistema kruženja vode u sistemu. Pri zatvaranju krugotoka vode dolazi do postepenog smanjenja sadržaja rastvorenog kiseonika u vodi, što može dovesti do mogućnosti stvaranja uslova za razvoj anaerobnih bakterija.

Iz tabele III-3 se takođe može uočiti da sadržaj jonskih vrsta (hlorid- i sulfat-jona pojedinačno) ne prelazi vrednost od 36 mg/L, pri čemu je sadržaj sulfat-jona nešto manji nego hlorid-jona (prosečno 20,6 mg/L sulfat-jona u poređenju sa 32 mg/L hlorid-jona).

#### 4.2.2. Otpadna voda

U skladu sa trenutno važećim domaćim propisima iz oblasti voda, u fabrici Umka se vrši analiza kvaliteta procesne vode, zbirne tehnološke otpadne vode, zatim analiza savske vode na mestu izliva otpadnih voda kao i savske vode, uzvodno i nizvodno od mesta ispuštanja otpadnih voda. Fabrica se nalazi na desnoj obali reke Save, oko 20 km zapadno od Beograda. Obzirom na to da se voda reke Save koristi za vodosnabdevanje grada Beograda, praćenje kvaliteta vode uzvodno od vodozahvata, kao i kontrola zagađenosti mulja u rečnom koritu



predstavljaju prioritetne aktivnosti vezane za očuvanje izvorišta vode [154]. Analiza kvaliteta vode vrši se jedanput u 3 meseca od strane ovlašćene institucije. Neki od rezultata analize vode za period 2002-2006. godina dati su u Prilogu 3. Maksimalno dozvoljene vrednosti (MDV) pojedinih parametara kvaliteta vode date su u drugoj koloni tabela u Prilogu 3. Vrednosti MDV su definisane zakonskim normama prema klasi vodotoka.

Na osnovu prikazanih rezultata analize kvaliteta otpadnih voda u posmatranom periodu, kada je sistem kruženja vode u fabrici bio polu-otvoren, a zabeležena potrošnja vode preko 60 m<sup>3</sup>/t proizvedenog kartona, mogu se doneti sledeći zaključci:

- izmerene vrednosti većine parametara kvaliteta prečišćenih voda neznatno su premašivale MDV za ispuštanje u vodoprijemnik II kategorije;
- uočeno je prekoračenje MDV za sledeće parametre: sadržaj kiseonika rastvorenog u vodi, zasićenje kiseonikom, elektroprovodljivost;
- izrazito velika odstupanja kvaliteta prečišćene vode javljala su se kod sadržaja rastvorenog kiseonika (uočen je manjak kiseonika), dok je vrednost elektroprovodljivosti bila znatno veća od dopuštene;
- iako su postojala odstupanja kvaliteta prečišćene vode od vrednosti MDV, rezultati u poslednje dve kolone tabela u Prilogu 3 ukazuju na to da se ispuštanjem prečišćene vode nije narušavao kvalitet reke Save nizvodno od ispusta.

Nakon 2008. godine, kada je u fabrici Umka intenzivirano sprovođenje mera racionalizacije potrošnje vode i kada su implementirani sistemi za prečišćavanje vode u internom kružnom toku unutar samog proizvodnog procesa, došlo je do znatnog smanjenja potrošnje sveže vode (na svega 24 m<sup>3</sup>/t) i poboljšanja kvaliteta otpadne vode.

Zbirna otpadna voda iz proizvodnje papira, koja dolazi na centralno postrojenje za prečišćavanje, potiče iz dva zasebna proizvodna pogona: iz pripreme mase i sa karton mašine. Veći deo zbirne otpadne vode (oko 70 %) nastaje na karton mašini, dok ostatak potiče iz pripreme mase. Najveći izvor suspendovanih materija, koje uglavnom čine vlakna i punioci prisutni u otpadnoj vodi, čine procesi i operacije u pripremi mase. U ovoj fazi proizvodnje nastaje duplo više suspendovanih materija nego što nastane na karton mašini. Međutim, zbirnu otpadnu vodu koja dospeva na centralno postrojenje za prečišćavanje, karakteriše sadržaj suspendovanih materija sličniji onom koji se nalazi u sitovoj vodi karton mašine. To je posledica većeg protoka otpadne vode sa karton mašine (196 m<sup>3</sup>/h) u poređenju sa protokom otpadne vode iz pripreme mase (84 m<sup>3</sup>/h). Najveća vrednost sadržaja suspendovanih materija, TSS (u proseku preko 12 g/L), zabeležena je u otpadnoj vodi pripreme mase pri proizvodnji nesortiranog recikliranog papira i kartona. U tom slučaju, vlakna su kratka i mogu lako dospeti u otpadnu vodu tokom višestepenog prečišćavanja u pripremi mase. Kada sirovina sadrži više nečistoća, povećava se verovatnoća da ove nečistoće



tokom sitnjenja i prečišćavanja mase dospeju do tokova otpadnih voda. U otpadnoj vodi sa karton mašine, za skoro sve tipove papira je nađena slična vrednost sadržaja suspendovanih materija (u proseku od 2800 do 4040 mg/L).

Najniža vrednost TSS parametra je zabeležena kod kartona izrađenog od sortiranog recikliranog papira (tzv. beli papir). Ovaj papir kao sirovina daje duža vlakna nakon razvlaknjivanja, što ima za posledicu bolju retenziju i manje vlakana, punilaca i drugih suspendovanih materija u otpadnoj vodi.

Praćenjem kontrolnih parametara kvaliteta otpadne vode u periodu juli-decembar 2009. godine, pri promenljivim uslovima rada u proizvodnom sistemu FK Umka, izvršena je karakterizacija otpadnih voda, sa vrednostima parametara prikazanim u tabeli III-4.

**Tabela III-4.** Parametri otpadne vode na ulazu u postrojenje za tretman otpadnih voda u FK Umka [147]

|    | Parametar<br>(u mg/L, osim pH vrednosti)                      | Broj<br>uzoraka | Opseg        | Srednja vrednost<br>± s.d. |
|----|---|-----------------|--------------|----------------------------|
| 1. | pH vrednost   | 92              | 7,0 – 7,7    | 7,3 ± 0,22                 |
| 2. | Hemijska potrošnja kiseonika, HPK                             | 85              | 3770 – 9330  | 5539 ± 412                 |
| 3. | Biohemijska potrošnja kiseonika, BPK                          | 83              | 816 – 2495   | 1372 ± 108                 |
| 4. | Amonijak, kao NH <sub>4</sub> <sup>+</sup> - jon              | 90              | 1,4 – 3,8    | 2,36 ± 0,8                 |
| 5. | Ukupne čvrste materije, TS<br>(total solids)                  | 87              | 2051 – 11161 | 4654 ± 276                 |
| 6. | Ukupne rastvorene materije, TDS<br>(total dissolved solids)   | 88              | 200 – 892    | 595,50                     |
| 7. | Ukupne suspendovane materije, TSS<br>(total suspended solids) | 88              | 603 – 8495   | 3993 ± 216                 |
| 8. | Taložne materije, SS (settleable solids)                      | 93              | 40 – 850     | 480 ± 58                   |

Podaci u tabeli III-4. ukazuju na znatne varijacije vrednosti gotovo svih parametara kvaliteta otpadne vode. To je uglavnom posledica razlika u vrsti i stanju sirovine koja se koristi u proizvodnji, zatim različite primene i doziranja pomoćnih hemikalija, promenljivog stepena recirkulacije otpadnog mulja i sl. Vrednosti parametara u tabeli III-4 ukazuju na vodu veoma opterećenu zagađujućim materijama – organskim sadržajem (vrednosti HPK i BPK), suspendovanim materijama i amonijakom. U ispitivanom periodu otpadna voda je imala relativno konstantnu pH vrednost između 7,0 i 7,7, što ukazuje na neutralan do slabo bazni karakter.

Literaturni podaci za HPK i BPK vrednost otpadnih voda papirne industrije ukazuju na to da ovi parametri variraju u širokom opsegu – od 845 do 5020 mg/L za HPK i od 425 do 1600 mg/L za BPK parametar [4, 155]. Ovako širok opseg vrednosti HPK i BPK parametra može biti rezultat različite kombinacije procesnih jedinica koje čine proizvodni sistem izrade papira, zatim posledica proizvodnje različitih tipova papira, stepena recirkulacije i ponovne upotrebe vode, različite upotrebe hemikalija itd. Takođe, vrsta sirovine može znatno uticati na organsko





zagađenje otpadne vode, posebno u slučaju kada se koriste reciklirana vlakna različitih klasa.

Srednja vrednost HPK parametra u otpadnoj vodi FK Umka u ispitivanom periodu iznosila je 5539 mg/L (tabela III-4), što je bilo u saglasnosti sa vrednostima gornje granice iz literaturnih podataka [4, 155]. Međutim, maksimalna zabeležena vrednost je bila skoro dva puta veća od srednje vrednosti (9330 mg/L). Slična tendencija je bila zabeležena i kod sadržaja ukupnih suspendovanih materija, TSS (srednja vrednost, literaturni opseg i maksimum zabeleženih vrednosti u ispitivanoj otpadnoj vodi bili su 3993, 145-5240 i 8495 mg/L respektivno). Zabeležene vrednosti za HPK i TSS parametre mogu se objasniti kao posledica slabe retenzije vlakana na partiji sita papir mašine, što rezultira u visokom sadržaju vlakana u sitovoj i otpadnoj vodi. Obzirom na to da vlakna predstavljaju organsku materiju u suspendovanom obliku, HPK i BPK vrednosti otpadne vode na gornjoj granici opsega vrednosti dobijenih iz literaturnih podataka su očekivane [4, 155].

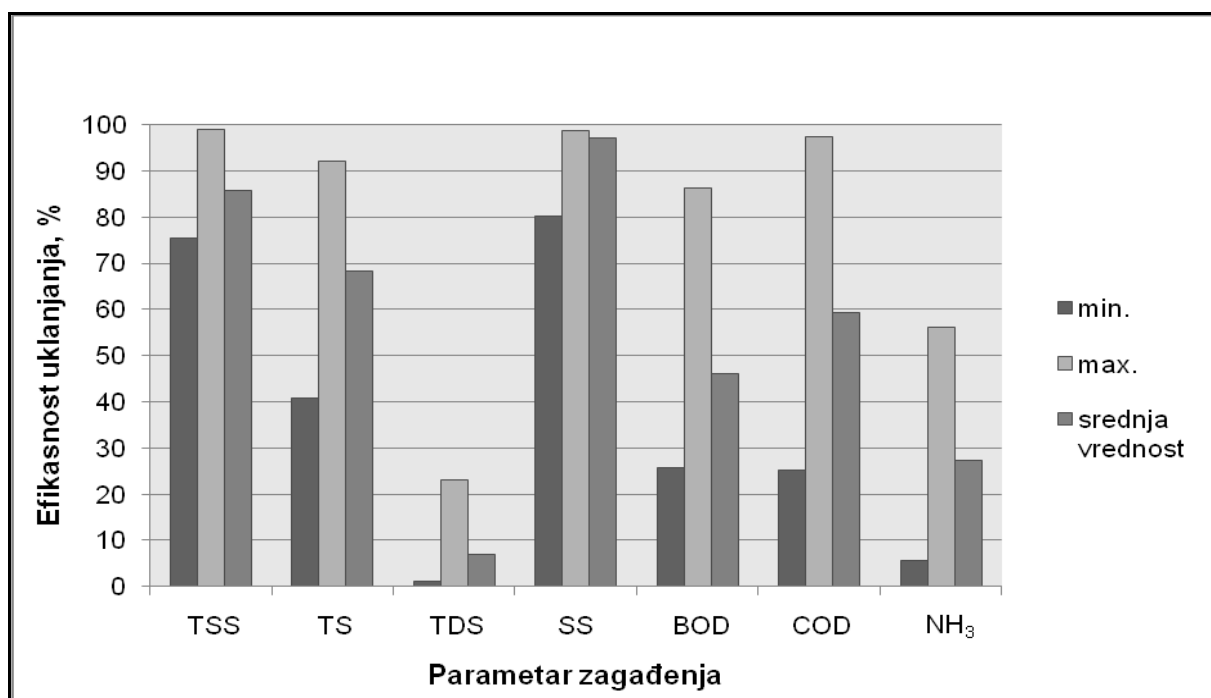
U pogledu HPK i BPK vrednosti, priprema papirne mase predstavlja najznačajniji izvor organskog zagađenja otpadne vode. Proces i operacije u pripremi mase najviše utiču na sastav otpadne vode iz proizvodnje papira. Otpadnu vodu iz pogona pripreme mase karakteriše visok sadržaj hemikalija primenjenih u proizvodnji, ostaci vlakana i druge rastvorene i suspendovane materije, što utiče na povećane vrednosti HPK i BPK parametra zbirne otpadne vode. Podaci prikazani u tabeli III-4 potvrđuju navedenu konstataciju, obzirom na to da se vrednosti HPK i BPK parametra otpadne vode kreću i do 9330 mg/L za HPK, odnosno 2495 mg/L za BPK. Odnos vrednosti HPK/BPK varira u opsegu 2,1-7,4, sa srednjom vrednošću 4,0. To praktično znači da je svega četvrtina ukupne organske materije biološki razgradljiva, te da je veći deo organske materije biološki nerazgradljiv, odnosno veoma slabo razgradljiv. Kao primer teško razgradljive organske materije biološkim putem, može se navesti lignin, čije prisustvo u vodi povećava vrednost odnosa HPK/BPK. Udeo ukupnih rastvorenih materija (TDS) u ukupnim čvrstim materijama (TS) u ispitivanoj otpadnoj vodi varirao je u širokom opsegu (od 3,5 do 47 %), sa srednjom vrednošću 19 % (tabela III-4). To praktično znači da je veći deo ukupnih čvrstih materija u otpadnoj vodi bio prisutan u obliku suspendovanih materija (prosečno 81 %). U slučaju udela taložnih materija (SS) u ukupnim suspendovanim materijama, zabeležene su znatne varijacije (21 – 83 %), sa srednjom vrednošću 23 %.

Rezultati prikazani u tabeli III-4 odnose se na 95 uzoraka otpadne vode koji su uzeti za analizu tokom komercijalne proizvodnje različitih tipova kartona i različitih gramatura. Međutim, ovaj broj uzoraka nije bio dovoljan da pruži uvid u odnos između parametara kvaliteta otpadne vode i sirovine koja se koristila u proizvodnji, tipa proizvedenog papira i njegove gramature. Izbor određivanih parametara otpadne vode izvršen je u skladu sa nacionalnom zakonskom regulativom za ispuštanje otpadnih voda [26, 156, 157, 158].



- Efikasnost prečišćavanja otpadne vode

Efikasnost prečišćavanja zbirne otpadne vode na centralnom postrojenju za prečišćavanje otpadnih voda (POV), izražena je kao stepen uklanjanja zagađujućih materija u odnosu na parametre TSS (ukupne suspendovane materije), TS (ukupne čvrste materije), TDS (ukupne rastvorene materije), SS (taložne materije), BPK, (biohemijska potrošnja kiseonika), HPK (hemijska potrošnja kiseonika) i sadržaj amonijaka,  $\text{NH}_3$ . Rezultati su dati preko minimalnih, maksimalnih i srednjih vrednosti i prikazani su na slici III-13.



**Slika III-13.** Efikasnost uklanjanja zagađujućih materija iz otpadne vode u FK Umka [159]

Podaci o efikasnosti prečišćavanja prikazani na slici III-13 dobijeni su tokom rada postrojenja za tretman otpadnih voda, koje je uključivalo samo primarni tretman, bez dodavanja hemijskih sredstava za fizičko-hemijsko prečišćavanje (koagulanti i flokulanti). Kao što se može uočiti sa slike III-13, beleži se znatna promenljivost vrednosti efikasnosti prečišćavanja za HPK i BPK parametre (opseg 25,3 – 97,4 % za HPK, odnosno 25,6 – 86,3 % za BPK). Uprkos tome, srednje vrednosti efikasnosti prečišćavanja bile su relativno visoke uzevši u obzir da je primenjeno samo primarno prečišćavanje (59,2 % za HPK i 46,1 % za BPK). Smanjenje sadržaja organskih materija (izraženih preko HPK i BPK parametra), uglavnom je ostvareno posredno – preko smanjenja sadržaja ukupnih suspendovanih materija, TSS. Rastvorni deo organskih materija je neznatno uklonjen (oko 10%), što ukazuje na neophodnost nadogradnje postojećeg sistema prečišćavanja voda u smislu dopune biološkim tretmanom.

Sa grafika na slici III-13 se takođe može uočiti da je najveća efikasnost i stabilnost prečišćavanja na postrojenju uočena za uklanjanje taložnih i ukupnih suspendovanih materija (zabeleženi opseg efikasnosti za taložne materije je iznosio 80,2 – 98,7 %, sa srednjom vrednošću 97,1 %, a za suspendovane materije 75,4 – 99,1 % sa srednjom vrednošću 85,8 %). Ovi rezultati su očekivani, imajući u vidu činjenicu da je postrojenje prvenstveno namenjeno za uklanjanje suspendovanih materija. I pored relativno velike efikasnosti prečišćavanja na postrojenju (čak i preko 99 %), srednje vrednosti nekih parametara otpadne vode su toliko visoke, da postoji samo teoretska mogućnost da se u izlaznom toku postignu nacionalne i evropske norme za ispuštanje otpadnih voda u recipijent [9, 156, 157]. Tako je na primer, srednja vrednost sadržaja suspendovanih materija u sirovoj otpadnoj vodi iznosila 3993 mg/L, a nacionalni standard propisuje svega 30 mg/L suspendovanih materija u izlaznom toku [156, 157, 158]. To praktično znači da efikasnost prečišćavanja na postrojenju mora biti konstantno veća od 99,2 %, što je teško ostvarljivo u radnim uslovima. Pored toga, maksimalna vrednost za sadržaj suspendovanih materija u sirovoj otpadnoj vodi iznosila je 10495 mg/L, što je bilo oko dva i po puta veće od prosečne vrednosti. Sa ovako velikim sadržajem suspendovanih materija na ulazu u postrojenje, morala bi da se postigne i održava efikasnost uklanjanja veća od 99,7 %. Jedino u takvim uslovima bi se ispunile evropske i nacionalne norme za ispuštanje otpadnih voda u recipijente [9, 156, 157]. Na ovaj način bi se dobio prečišćen efluent koji bi mogao da se upotrebi i za vraćanje u proizvodni sistem, umesto sveže vode, čime bi se sistem kruženja vode u fabrici mogao zatvoriti. Zbog velikih varijacija u sadržaju suspendovanih materija u sirovoj otpadnoj vodi, neophodno je na početku sistema za prečišćavanje obezbediti veći rezervoar za ujednačavanje kvaliteta otpadne vode, sa vremenom zadržavanja od 3 do 4 časa.

#### **4.2.3. Komparativna analiza parametara kvaliteta vode u industriji papira**

Ispitivanja kvaliteta procesne vode u proizvodnji papira su pokazala da koncentracija jona neorganskih i organskih kiselina u potpuno zatvorenom kružnom toku vode može zbirno da prekorači vrednost od 3 g/L [160]. Koncentracija hlorid- i sulfat- jona retko je veća od 300 mg/L, odnosno 500 mg/L, i nije od uticaja na kvalitet proizvoda. Primetno smanjenje čvrstoće proizvedenog kartona nastaje tek pri koncentracijama ovih soli većim od 1000 mg/L [160].

U zatvorenom krugotoku vode, organska opterećenja tehnološke vode mogu biti izuzetno visoka i mogu da dostignu vrednost i do 10 g/L. Ovako visoko organsko opterećenje, zajedno sa povoljnom temperaturom u sistemu, predstavlja idealne uslove za rast i razvoj mikroorganizama u procesnim vodama koji dalje mogu prouzrokovati:

- nastanak izvesne količine biomase, sluzi i mulja,
- pojavu korozije (anaerobne sulfat-redukujuće bakterije),



- nastanak neprijatnih mirisa (anaerobne bakterije),
- gubitak vlaknastih sirovina (mikroorganizmi ih razgrađuju),
- nastanih opasnih i štetnih gasova ( $H_2S$ ,  $CH_4$ ,  $NH_3$ ),
- loš kvalitet proizvoda i
- zastoji u radu i/ili prekid proizvodnje.

Postojanje i aktivnosti mikroorganizama u procesnoj vodi ima za posledicu:

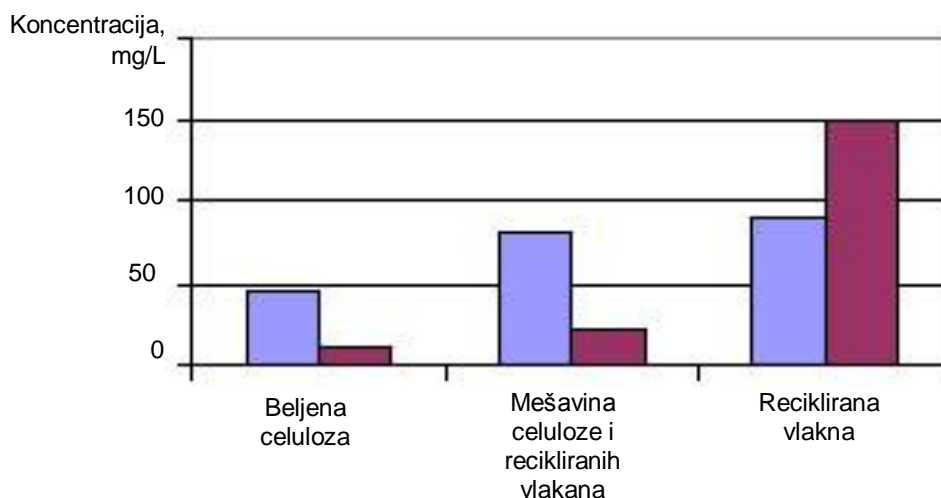
- smanjenje sadržaja rastvorenog kiseonika do vrednosti nižih od dozvoljenih,
- smanjenje pH vrednosti, što uslovljava kiseli karakter procesne vode,
- prisustvo sumporvodonika,  $H_2S$  i
- povećan sadržaj masnih organskih kiselina.

Na Institutu za celulozu i papir u Ljubljani, vršene se hemijsko-mikrobiološke analize vode kružnog toka iz proizvodnje kartona, u fabrici sličnoj fabrici kartona Umka. Analize su obuhvatale [43, 160, 161]:

- hemijske parametre (pH vrednost, elektroprovodljivost, sadržaj rastvorenog kiseonika),
- određivanje sadržaja organskih i neorganskih jedinjenja (jona, organskih kiselina i sl.) i
- određivanje vrste i broja mikroorganizama prisutnih u vodi (aerobne i anaerobne mikroorganizme, sporogene bakterije, kvasne gljivice, gljivice i sl.).

Ispitani su uzorci sitove vode na karton mašini za promenljive sirovine: beljenu celulozu, mešavinu celuloze i recikliranih vlakana i reciklirana vlakna. Odnos koncentracija hlorid- i sulfat- jona u ispitivanim uzorcima sitove vode karton mašine prikazan je na slici III-14.

#### Hlorid-joni i sulfat-joni

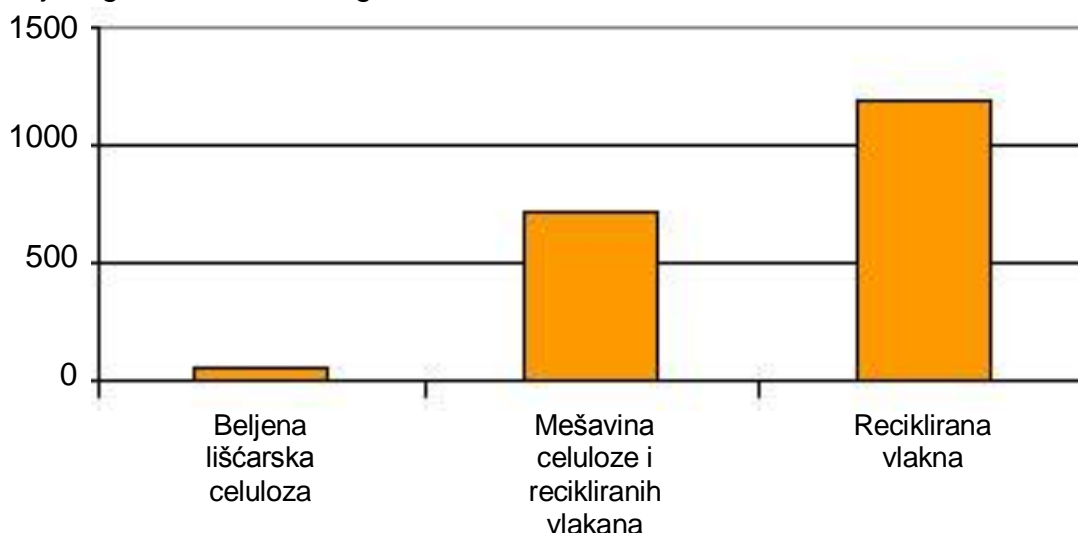


**Slika III-14.** Odnos koncentracija hlorid- i sulfat-jona u sitovoj vodi karton mašine u zavisnosti od sirovine za proizvodnju [160, 43]



Na osnovu prikazanih rezultata na slici III-14 vidi se da je najveća koncentracija jona neorganskih soli u sitovoj vodi kada se kao sirovina koristi samo stari papir (reciklirana vlakna), i da je jedino u tom slučaju sadržaj sulfat-jona veći od sadržaja hlorid-jona. U poređenju sa sadržajem ovih jona u fabrici kartona Umka, može se zaključiti da su ovde u pitanju znatno više koncentracije jona (reda veličine 100-150 mg/L), dok su u Umci izmerene koncentracije hlorid- i sulfat- jona u sitovoj vodi iznosile oko 30 mg/L. Ovako velika razlika se može pripisati tome što je u fabrici Umka u periodu ispitivanja, sistem voda bio uglavnom otvoren, sa relativno velikom specifičnom potrošnjom sveže vode (oko 60 m<sup>3</sup>/t). U narednom periodu, primenom mera racionalizacije potrošnje vode i zatvaranjem krugotoka voda, očekuje se znatno povećanje sadržaja jonskih vrsta u procesnoj vodi. Na slici III-15 prikazan je odnos koncentracija ukupnih organskih kiselina u sitovoj vodi karton mašine u zavisnosti od vrste sirovine za proizvodnju kartona.

Koncentracija organskih kiselina,mg/L



**Slika III-15.** Odnos koncentracija ukupnih organskih kiselina u sitovoj vodi karton mašine u zavisnosti od sirovine za proizvodnju [43, 160]

Na osnovu prikazanih rezultata na slici III-15 može se zaključiti da je koncentracija organskih kiselina najveća u procesnim vodama papirne industrije u kojoj se koriste reciklirana vlakna, što je posledica pojačane mikrobiološke aktivnosti. U tabeli III-5 prikazane su koncentracije pojedinačnih organskih kiselina u sitovoj vodi pri proizvodnji papira, pri korišćenju različitih sirovina.

Sa promenom sirovine za proizvodnju kartona, menja se i broj aerobnih mezofilnih bakterija prisutnih u ispitivanoj zapremini sitove vode. Pri korišćenju recikliranih vlakana nastaje najveća količina aerobnih mezofilnih bakterija (oko 10<sup>9</sup> bakterija u 1 mL sitove vode), dok se pri upotrebi primarnih vlakana u sitovoj vodi karton mašine razvije oko 10<sup>7</sup> bakterija u 1 mL sitove vode [43, 160]. Sličan trend zavisnosti broja bakterija od sirovine koja se koristi u proizvodnji kartona, uočen je i u slučaju sulfat reduktornih bakterija, s tim što je njihov broj znatno

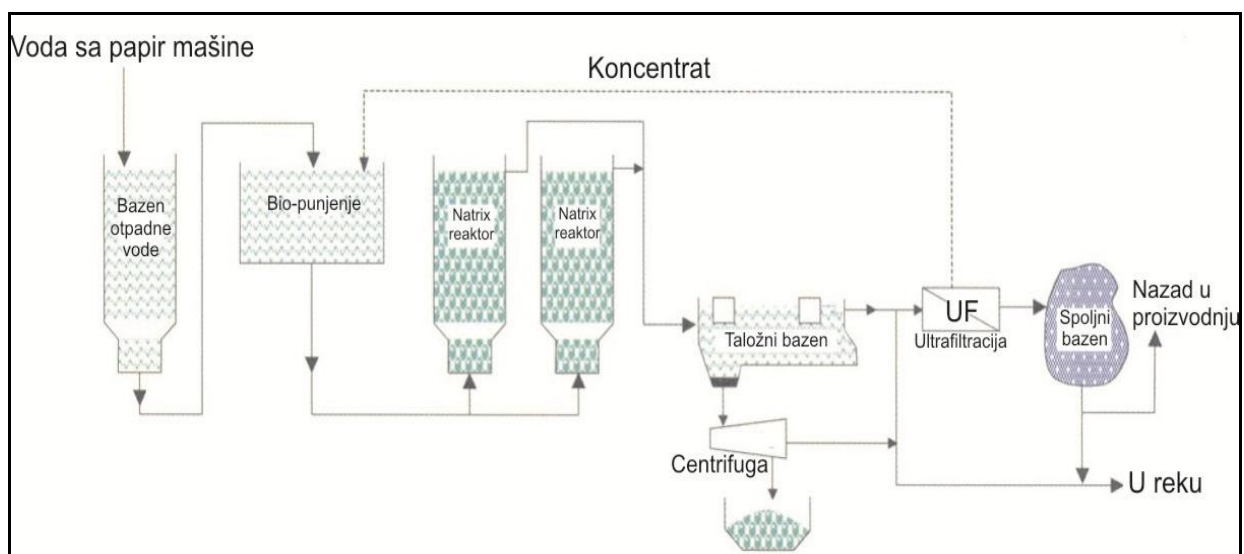
manji – oko  $10^5$  bakterija u 1 mL sitove vode kada se kao sirovina koriste reciklirana vlakna [74, 42].

**Tabela III-5.** Koncentracije organskih kiselina u sitovoj vodi u zavisnosti od sirovine za proizvodnju kartona za zatvoreni krugotok voda [43, 160]

|                    | Koncentracija organskih kiselina u sitovoj vodi, mg/L |                  |                   |                     |                   |                 |
|--------------------|---|------------------|-------------------|---------------------|-------------------|-----------------|
|                    | Mlečna kiselina                                       | Mravlja kiselina | Sirćetna kiselina | Propionska kiselina | Glikolna kiselina | UKUPNE kiseline |
| Primarna vlakna    | <5  | <10              | 30-100            | 5-15                | /                 | 35-130          |
| Mešana vlakna      | 180-200   | 50-170           | 350-500           | 100-120             | 70-100            | 750-1110        |
| Reciklirana vlakna | 120-200   | 30-150           | 720-770           | 530-570             | 150-280           | 1570-2020       |

Ispitivanjima je takođe uočeno da kod zatvorenih sistema kruženja vode pri proizvodnji papira, procesna voda sadrži 2-4 mg/L rastvorenog kiseonika, za razliku od sveže vode gde je koncentracija rastvorenog kiseonika oko 8 mg/L [43, 160]. Iz ovoga sledi da kiseonik, rastvoren u svežoj vodi, u vremenskom intervalu od oko 20 minuta biva potpuno utrošen. Posle deset dana od zatvaranja sistema kružnog kretanja vode,  $BPK_5$  vrednost u procesnoj vodi se kreće oko 3000 mg/L, što pogoduje stvaranju uslova za razvoj anaerobnih bakterija.

U cilju potpunog zatvaranja krugotoka vode u fabrikama papira, moguće je primeniti sistem za prečišćavanje otpadne vode sa papir mašine primenom biološkog tretmana i ultrafiltracije, kao što je prikazano na slici III-16.



**Slika III-16.** Sistem za prečišćavanje otpadne vode sa jedinicama za biološki tretman i ultrafiltraciju [45]

## IV-1. RAZVOJ METODE JONSKE HROMATOGRFIJE

Kontrola kvaliteta vode u proizvodnji papira ima izuzetnu važnost sa stanovišta stabilnosti proizvodnje i kvaliteta krajnjeg proizvoda. Kontinualno praćenje prisustva i promene koncentracija jonskih nečistoća u kružnim tokovima vode predstavljaju jedan od uslova za postizanje visoke efikasnosti u proizvodnji papira i kvalitetnog proizvoda. Prisustvo anjonskih vrsta sa korozivnim dejstvom čak i u niskim koncentracijama u tokovima procesne vode, može, usled naponske korozije, da izazove ozbiljna oštećenja na delovima postrojenja od nerđajućeg čelika. Organske kiseline kao produkti metabolizma mikroorganizama koji razgrađuju celulozna vlakna, predstavljaju uzročnike nastanka mulja, neprijatnih mirisa i korozije. Neki anjoni prisutni u procesnim vodama papirne industrije (tzv. anjonsko đubre – *anion trash*), otežavaju proces retencije vlakana na papir mašini i smanjuju efikasnost proizvodnje [42]. Da bi se sprečile ili bar smanjile posledice delovanja štetnih jona, treba svesti njihovo prisustvo u procesnoj vodi na najmanji mogući nivo [162]. Prvi korak u tom smislu bilo bi merenje jonskih nečistoća tokom celog proizvodnog procesa. Merenjem bi se došlo do značajnih podataka o izvoru kontaminacije, mogućnostima nagomilavanja štetnih materija u vodi i moguće brzine korozije i pojave bioloških naslaga. Pouzdano i precizno određivanje anjona u uzorcima vode tokom poslednjih godina, njihovo izdvajanje i identifikacija uspešno je ostvareno primenom metode jonske hromatografije (IC) i usavršavanjem instrumenata koji se koriste za ovu svrhu [104].

U uvodnim ispitivanjima razvijena je i verifikovana metoda supresivne jonske hromatografije za određivanje neorganskih i organskih anjona u procesnoj vodi pri proizvodnji papira. Najvažniji neorganski anjoni ( $\text{Cl}^-$ ,  $\text{NO}_3^-$ ,  $\text{PO}_4^{3-}$  i  $\text{SO}_4^{2-}$ ) i anjoni organskih kiselina (mravlje, mlečne, sirćetne, buterne i glikolne) kvantitativno su određeni u uzorcima sveže i procesne vode sistema za proizvodnju papira. Na izabranom proizvodnom ciklusu markirane su ključne pozicije, tzv. Kontrolno-analitička mesta na kojima su uzorkovani, analizirani i praćeni parametri kvaliteta vode. Za neorganske anjone je korišćena *IonPac*<sup>®</sup>-*AS14* separaciona kolona u izokratskim uslovima sa karbonatnim eluentom  $\text{Na}_2\text{CO}_3/\text{NaHCO}_3$ , samoregenerišućim anjonskim supresorom (ASRS) i detekcijom metodom supresije provodljivosti. Za anjone organskih kiselina korišćen je isti hromatografski sistem, ali sa hidroksidnim eluentom (NaOH). Trebalo je ispitati da li ovako koncipiran hromatografski sistem predstavlja pouzdanu IC metodu za razdvajanje anjona u procesnim i otpadnim vodama papirne industrije.

Određivanju anjona u ispitivanim uzorcima prethodila je optimizacija instrumenta, tj. podešavanje optimalnih radnih parametara – izbor vrste eluenta, podešavanje koncentracije i protoka eluenta (za izokratske uslove), određivanje optimalne zapremine uzorka, podešavanje opsega skale provodljivosti,



podešavanje struje supresora i sl. Metodom proba-greška utvrđeni su optimalni radni parametri koji su korišćeni tokom kompletne hromatografske analize anjona. U tabeli IV-1 prikazani su radni parametri za separaciju i detekciju anjona metodom supresivne jonske hromatografije pod izokratskim uslovima.

**Tabela IV-1.** Radni parametri za separaciju i detekciju anjona metodom supresivne jonske hromatografije pod izokratskim uslovima

|                              | Anjoni neorganskih soli  | Anjoni organskih kiselina                                       |
|------------------------------|--|---|
| Analitička kolona            | <i>IonPac</i> <sup>®</sup> -AS14 (4x250 mm) za anjonsku izmenu           | <i>IonPac</i> <sup>®</sup> -AS14 (4x250 mm) za anjonsku izmenu  |
| Pretkolona (zaštitna kolona) | <i>IonPac</i> <sup>®</sup> -AG14 (4 x 50 mm) za anjonsku izmenu          | <i>IonPac</i> <sup>®</sup> -AG14 (4 x 50 mm) za anjonsku izmenu |
| Supresor                     | Anion Self Regenerating Suppressor, ASRS – Ultra (4 mm)                  | Anion Self Regenerating Suppressor, ASRS – Ultra (4 mm)         |
| Mobilna faza – Eluent        | 4,0 mM Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> / 1,0 mM NaHCO <sub>3</sub> (1:1) | 0,5 mM NaOH   |
| Protok eluenta               | 0,7 mL/min   | 0,7 mL/min  |
| Zapremina uzorka             | 20 µL  | 20 µL   |
| Tehnika injektiranja         | Direktna   | Direktna  |
| Detekcija                    | Supresija provodljivosti   | Supresija provodljivosti  |
| Opseg pune skale             | 100 µS   | 100 µS  |
| Struja supresora             | 50 mA  | 50 mA   |

U seriji analiza anjona IC metodom zahtevalo se brzo i efikasno izdvajanje anjona. Primenjena je separaciona kolona *IonPac*<sup>®</sup>-AS14 sa pretkolonom *IonPac*<sup>®</sup>-AG14. Na separacionoj koloni je kao mobilna faza korišćena smeša Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>/NaHCO<sub>3</sub> (za neorganske anjone), odnosno rastvor NaOH za anjone organskih kiselina. Za analizu je injektirana zapremina od 20 µL uzorka, koji je neposredno pre analize pripremljen filtriranjem kroz membranski filter sa veličinom pora 0,22 µm. Razdvajanje i snimanje anjona je obavljeno na sobnoj temperaturi i trajalo je oko 20 minuta po uzorku. Analiza sadržaja jona u uzorku primenom IC metode odvijala se kroz sledeće faze:

- injektiranje uzorka,
- separacija (razdvajanje) jona,
- supresija,
- detekcija i
- snimanje.

Uzorak anjonskih soli u vodenom rastvoru ubrizgava se u tok mobilne faze (eluenta). Razdvajanje jona vrši se u kolonama na osnovu afiniteta prema funkcionalnim grupama smola unutar kolona. Elektronegativniji anjoni, kao što su fluorid- i hlorid-jon, eluiraju prvi iz kolone, a krupniji, manje elektronegativni anjoni, kao što su fosfat-jon i sulfat-jon, eluiraju kasnije. Uzorak prvo prolazi kroz pretkolonu, koja je zaštitna jer odvaja nečistoće kako se ne bi oštetila separaciona kolona. Nakon razdvajanja jona na koloni, sledi faza supresije.





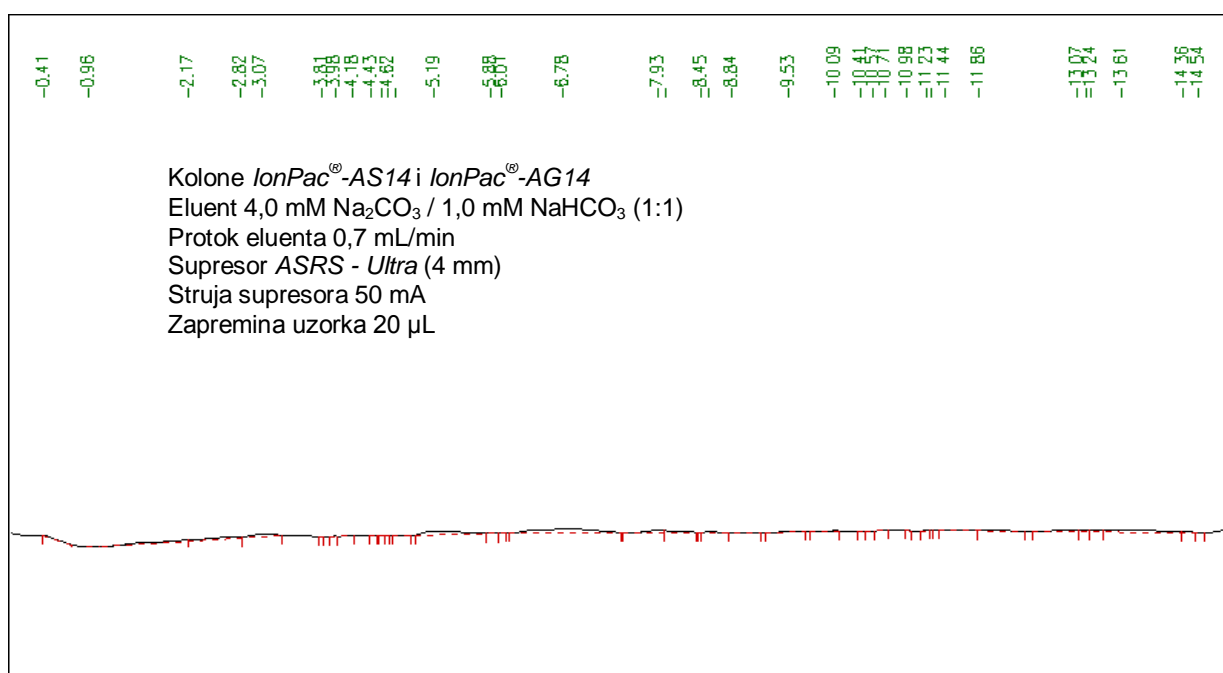
Supresor provodljivosti smanjuje na nulu visoku provodljivost eluenta u korist provodljivosti ispitivanih jona čija se provodljivost povećava.

Za kvalitativnu i kvantitativnu analizu neorganskih anjona ( $\text{Cl}^-$ ,  $\text{NO}_3^-$ ,  $\text{PO}_4^{3-}$  i  $\text{SO}_4^{2-}$ ) i anjona organskih kiselina (mlečne, sirćetne, mravlje, glikolne i buterne) u uzorcima vode iz proizvodnje papira, razvijena je i primenjena kao odgovarajuća i najefikasnija metoda supresivne jonske hromatografije u izokratskim uslovima.

IC sistem sa detektorom električne provodljivosti, jonoizmenjivačkom kolonom, samoregenerišućim anjonskim supresorom (ASRS) i izokratskom pumpom visokog pritiska uspešno je primenjen za detekciju i identifikaciju ispitivanih anjona. Uzorci vode su ubrizgani u hromatograf postupkom direktnog injektiranja, zatim su anjoni analita razdvojeni na koloni za anjonsku razmenu pomoću izabranog eluenta visoke čistoće i detektovani konduktometrijski.

U tabeli IV-1 su prikazani uslovi pri kojima je izvođena hromatografska analiza anjona. Na samom početku analize je bilo potrebno izabrati *Milli-Q* vodu za slepu probu (eng. *blank*). S obzirom da se radi o određivanju relativno niskih koncentracija anjona i da opseg koncentracija standarda za kalibraciju započinje standardom od 1 mg/L, trebalo je izabrati *Milli-Q* vodu kako bi se ostvario što niži pozadinski šum i visoka osetljivost metode.

Na samom početku, pre pristupanja kalibraciji, propuštena je *Milli-Q* voda više puta do postizanja stabilnog pika slepe probe. Na slici IV-1 prikazan je reprezentativni sistemski hromatogram dobijen za uzorak bidestilovane vode.



**Slika IV-1.** Reprezentativni hromatogram dobijen za bidestilovanu vodu



## 1.1. SNIMANJE STANDARDNIH RASTVORA JONA

Detekcija jona na osnovu njihove provodljivosti predstavlja kvalitativnu hemijsku analizu. Detektor pr ovodljivosti jonskog hromatografa meri provodljivost analita u odnosu na provodljivost eluenta i registruje vreme zadržavanja (retenciono vreme) jona u koloni. Na osnovu retencionog vremena vrši se identifikacija jona – to je kvalitativna karakteristika.

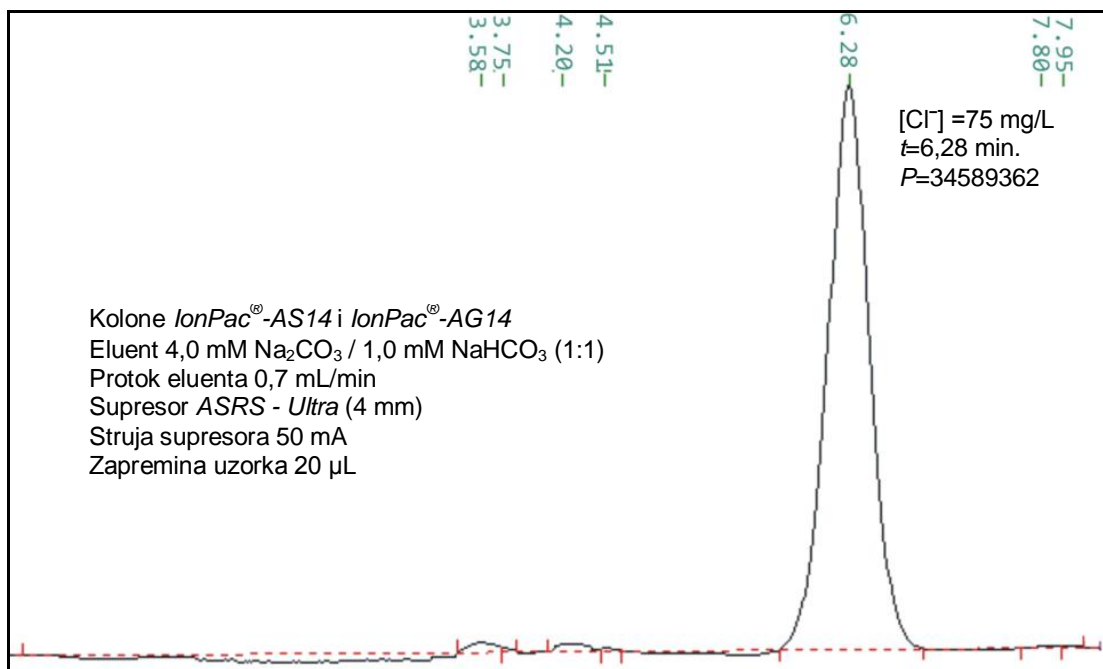
Pripremljeni su radni standardi rastvora jona neorganskih soli (od osnovnog rastvora koncentracije 1000 mg/L) i jona organskih kiselina (od osnovnog rastvora koncentracije 5 g/L). Prethodno su pripremljeni rastvori eluenta (4,0 mM Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> / 1,0 mM NaHCO<sub>3</sub> za neorganske anjone i 1,0 mM rastvor NaOH za anjone organskih kiselina). Rastvori elunta su degazirani pre ubacivanja u instrument. Posle stabilizacije sistema pristupljeno je analizi.

Za precizno određivanje retencionih vremena jona i izradu kalibracionih kriva u cilju određivanja linearnosti, kroz hromatograf su propušteni standardni rastvori jona poznatih koncentracija: 1000, 100 i 10 mg/L za neorganske anjone i 5 g/L, 500 mg/L i 50 mg/L za anjone organskih kiselina. Pre određivanja sadržaja pojedinih anjona u ispitivanom uzorku, vršena je kalibracija instrumenta pomoću standardnih rastvora ispitivanih jona. To se postiglo injektiranjem standardnih rastvora odgovarajućih jona poznatih koncentracija u jonski hromatograf. Za svaki standardni rastvor, za svaki jon, registruje se retenciono vreme, visina i površina pika. Površine se izračunavaju prema hromatogramu načinjenom prema specifičnim provodljivostima jona u  $\mu\text{S}/\text{cm}$ .

Kvantitativna hemijska analiza IC metodom zasniva se na merenju visine (h) pikova ili na merenju površine pikova (A), koji se očitavaju sa hromatograma. Vrednosti za površinu ili visinu pika zavise od provodljivosti jona, koja je direktna funkcija koncentracije jona u uzorku. Na osnovu površine ili visine pika može se proračunati koncentracija ispitivanih jona u uzorku u odnosu na površinu ili visinu pika standardnih rastvora. Za precizno određivanje koncentracije anjona u rastvoru, potrebno je konstruisati kalibracionu krivu, koja prikazuje koncentracije standardnih rastvora anjona u odnosu na njihove odgovarajuće površine. Unutar radnog opsega, korelacija između površine pika i koncentracije jona u standardnom rastvoru bi trebalo da bude linearna.

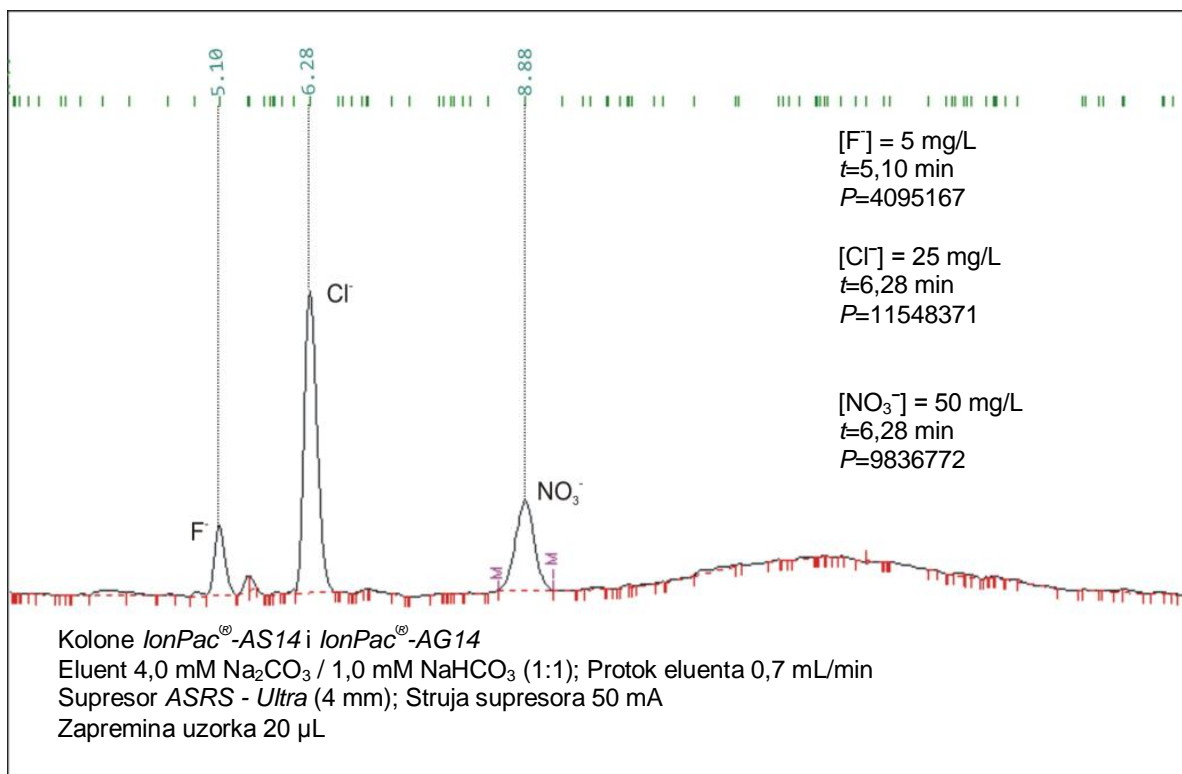
Na slikama IV-2 – IV-10 prikazani su reprezentativni hromatogrami standardnih rastvora jona neorganskih i organskih kiselina, kao i hromatogrami mešanih standarda različitih jona. Na slici IV-2 prikazan je reprezentativni hromatogram za standardni rastvor hlorid-jona, koncentracije 75 mg/L, na kome je identifikovan pik hlorid jona sa retencionim vremenom  $t=6,28$  min. i površinom pika  $P=34589362$ .





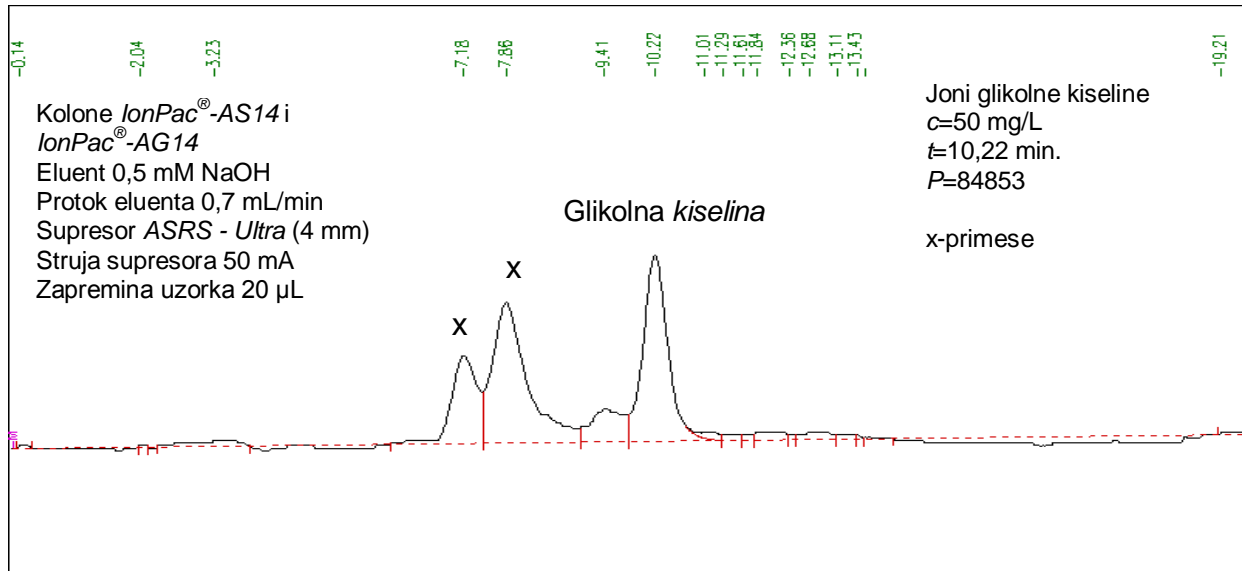
**Slika IV-2.** Hromatogram za standardni rastvor hlorid-jona koncentracije 75 mg/L

Na slici IV-3 prikazan je reprezentativni hromatogram za mešani standardni rastvor fluorid-, hlorid- i nitrat-jona, koncentracija 5, 25 i 50 mg/L raspektivno. Identifikovana su tri pika (fluorid-, hlorid- i nitrat-jona) sa očitanim retencionim vremenima i površinama pikova.



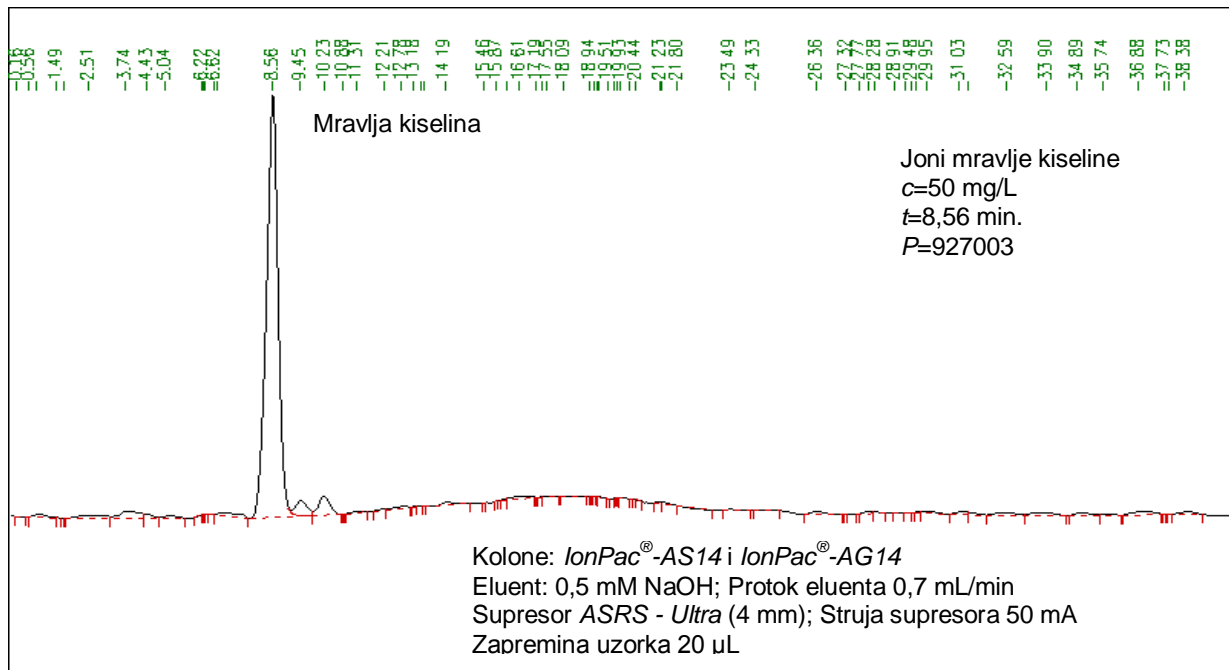
**Slika IV-3.** Hromatogram za mešani standard fluorid-, hlorid- i nitrat-jona

Na slici IV-4 prikazan je reprezentativni hromatogram za standardni rastvor jona glikolne kiseline koncentracije 50 mg/L. Identifikovana su tri pika – za glikolnu kiselinu sa retencionim vremenom 10,22 minuta i dva nepoznata pika za primese.



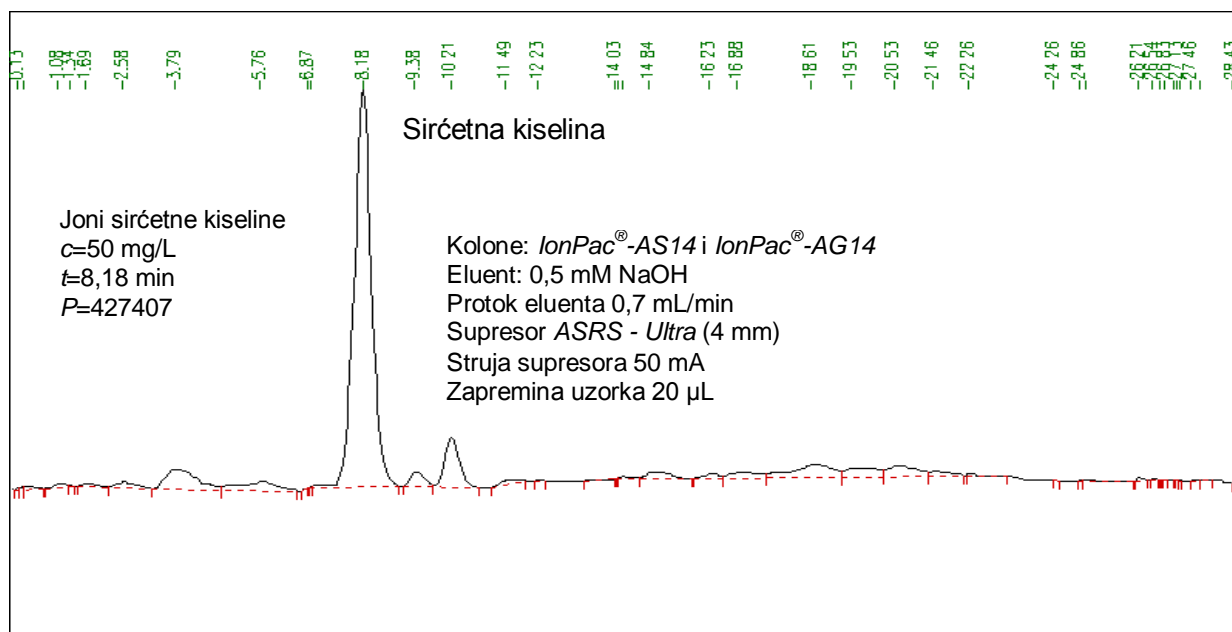
**Slika IV-4.** Hromatogram za standardni rastvor jona glikolne kiseline koncentracije 50 mg/L

Na slici IV-5 prikazan je reprezentativni hromatogram za standardni rastvor jona mravlje kiseline koncentracije 50 mg/L. Identifikovan je pik za mravlju kiselinu sa retencionim vremenom 8,56 minuta.



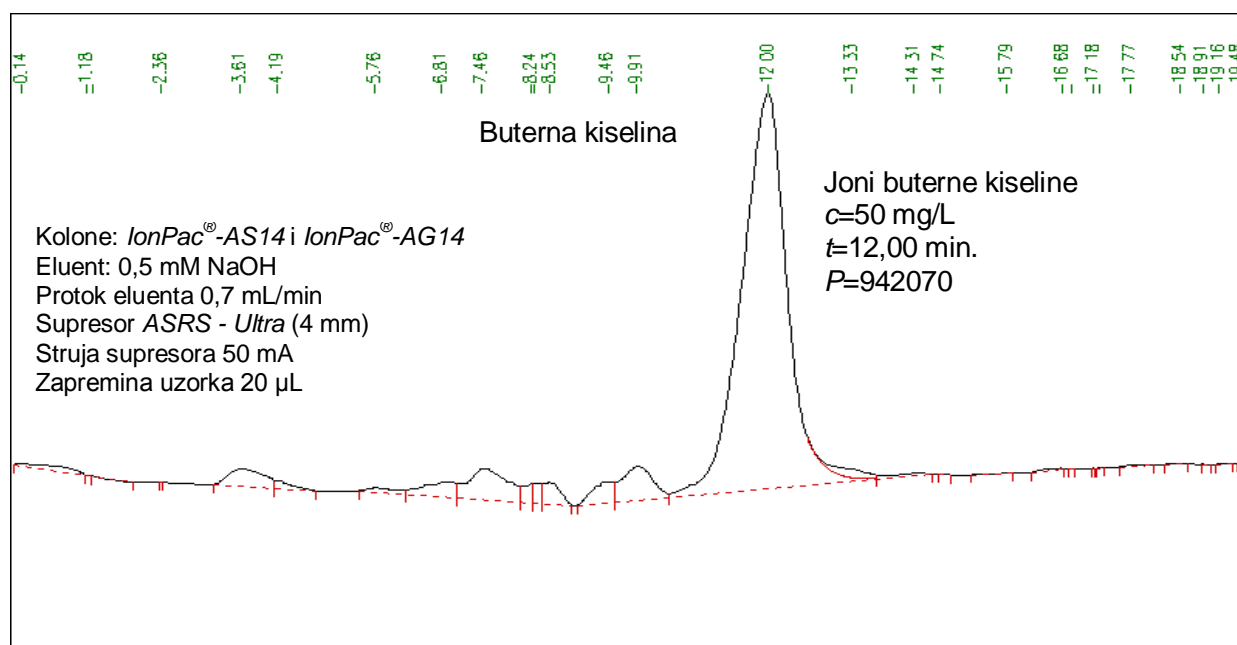
**Slika IV-5.** Hromatogram za standardni rastvor jona mravlje kiseline koncentracije 50 mg/L

Na slici IV-6 prikazan je reprezentativni hromatogram za standardni rastvor jona sirćetne kiseline koncentracije 50 mg/L. Identifikovan je pik za sirćetnu kiselinu sa retencionim vremenom 8,18 minuta.



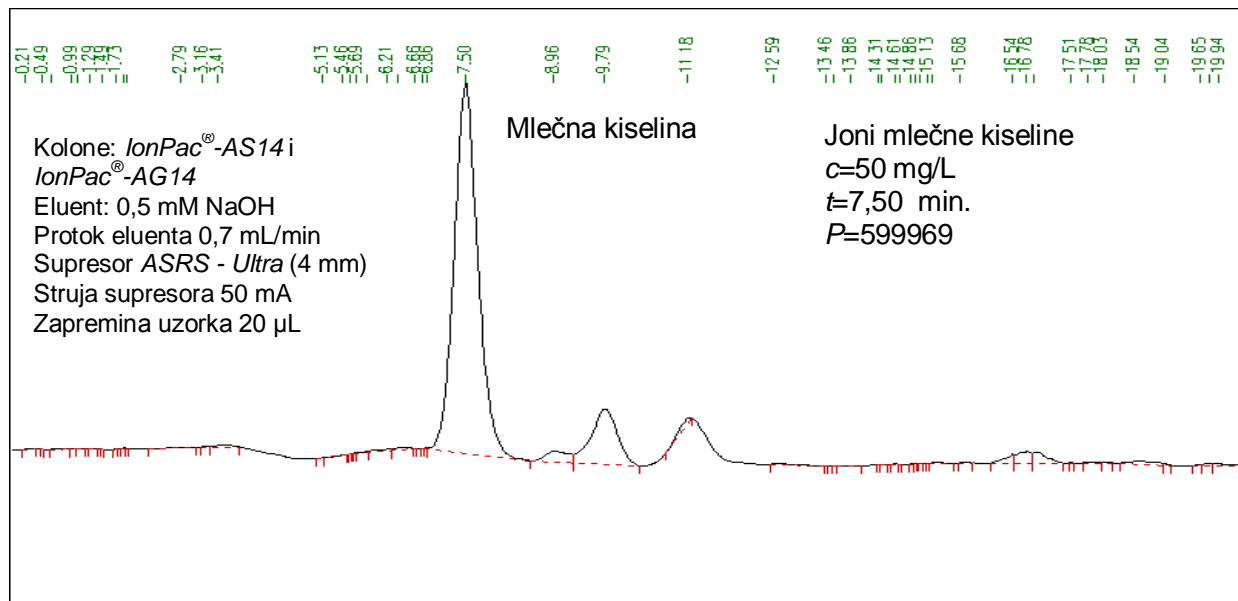
**Slika IV-6.** Hromatogram za standardni rastvor jona sirćetne kiseline koncentracije 50 mg/L

Na slici IV-7 prikazan je reprezentativni hromatogram za standardni rastvor jona buterne kiseline koncentracije 50 mg/L. Identifikovan je pik za buternu kiselinu sa retencionim vremenom 12,00 minuta.



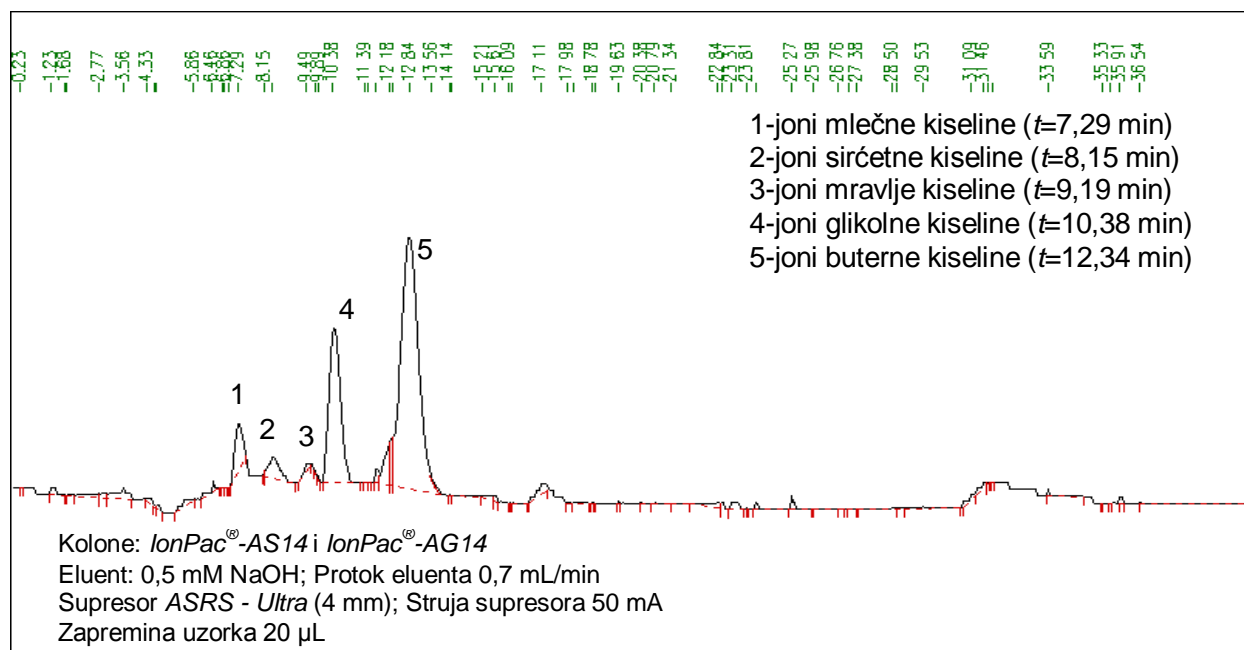
**Slika IV-7.** Hromatogram za standardni rastvor jona buterne kiseline koncentracije 50 mg/L

Na slici IV-8 prikazan je reprezentativni hromatogram za standardni rastvor jona mlečne kiseline koncentracije 50 mg/L. Identifikovan je pik za mlečnu kiselinu sa retencionim vremenom 7,50 minuta.



**Slika IV-8.** Hromatogram za standardni rastvor jona mlečne kiseline koncentracije 50 mg/L

Na slici IV-9 prikazan je reprezentativni hromatogram za smešu standardnih rastvora jona mlečne, sirćetne, mravlje, glikolne i buterne kiseline koncentracije 50 mg/L. Označeni su identifikovani pikovi i retencionna vremena analiziranih anjona.



**Slika IV-9.** Hromatogram za smešu standardnih rastvora jona organskih kiseline koncentracije 50 mg/L

Hromatografskom analizom smeše standardnih rastvora organskih kiselina koncentracije 50 mg/L i standardnih rastvora jona neorganskih kiselina, dobijen je reprezentativni hromatogram sa identifikovanim pikovima i retencionim vremenima sledećih anjona:

- 1 - hlorid-jon,  $c=10$  mg/L,  $t=7,34$  min;
- 2 - joni mravlje kiseline,  $c=50$  mg/L,  $t=9,36$  min;
- 3 - joni glikolne kiseline,  $c=50$  mg/L,  $t=10,46$  min i
- 4 - joni buterne kiseline,  $c=50$  mg/L,  $t=12,89$  min.

Pri ovoj hromatografskoj analizi radni parametri su bili:

- Kolone: *IonPac*<sup>®</sup>-AS14 i *IonPac*<sup>®</sup>-AG14;
- Eluent: 0,5 mM NaOH;
- Protok eluenta 0,7 mL/min;
- Supresor ASRS - *Ultra* (4 mm);
- Struja supresora 50 mA i
- Zapremina uzorka 20  $\mu$ L.

## 1.2. RETENCIONA VREMENA I POVRŠINE PIKOVA STANDARDNIH RASTVORA

U tabelama IV-2 i IV-3 prikazana su vremena zadržavanja (retenciona vremena) analiziranih anjona kao rezultat kvalitativne hemijske analize standardnih rastvora jona.

**Tabela IV-2.** Vreme zadržavanja (retenciono vreme) jona neorganskih kiselina

| Red. Br.               | 1           | 2          | 3          | 4           | 5           |
|------------------------|-------------|------------|------------|-------------|-------------|
| Jon                    | Fluorid-jon | Hlorid-jon | Nitrat-jon | Fosfat-jon  | Sulfat-jon  |
| Formula                | $F^-$       | $Cl^-$     | $NO_3^-$   | $PO_4^{3-}$ | $SO_4^{2-}$ |
| Retenciono vreme (min) | 5,10        | 6,28       | 8,88       | 12,8        | 14,6        |

**Tabela IV-3.** Vreme zadržavanja (retenciono vreme) jona organskih kiselina

| Red. Br.               | 1                   | 2                     | 3                    | 4                       | 5                      |
|------------------------|---------------------|-----------------------|----------------------|-------------------------|------------------------|
| Jon                    | Jon mlečne kiseline | Jon sirćetne kiseline | Jon mravlje kiseline | Jon glikolne kiseline   | Jon buterne kiseline   |
| Formula                | $CH_3-CHOH-COO^-$   | $CH_3COO^-$           | $HCOO^-$             | $CH_2(OH)(CHOH)_4COO^-$ | $CH_3-CH_2-CH_2-COO^-$ |
| Retenciono vreme (min) | 7,50                | 8,18                  | 8,56                 | 10,22                   | 12,00                  |



Kalibracijom instrumenta, tj. puštanjem standardnih rastvora poznate koncentracije u jonski hromatograf, dobijaju se vrednosti površina pikova jona u rastvoru. U tabelama IV-4 i IV-5 prikazane su vrednosti površina pikova za standardne rastvore jona neorganskih i organskih kiselina dobijene kao rezultat kvantitativne hemijske analize.

**Tabela IV-4.** Površine pikova za standardne rastvore jona neorganskih kiselina

| Red. Br.                                  | 1              | 2               | 3                            | 4                             | 5                             |
|---|----------------|-----------------|------------------------------|-------------------------------|-------------------------------|
| Jon                                       | Fluorid-jon    | Hlorid-jon      | Nitrat-jon                   | Sulfat-jon                    | Fosfat-jon                    |
| Formula                                   | F <sup>-</sup> | Cl <sup>-</sup> | NO <sub>3</sub> <sup>-</sup> | SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> | PO <sub>4</sub> <sup>3-</sup> |
| Koncentracija jona (mg/L)                 | 5,00           | 25,0            | 50,0                         | 75,0                          | 75,0                          |
| Površina pika (jedinica mere instrumenta) | 4095167        | 11548371        | 9836772                      | 17038508                      | 2270576                       |

**Tabela IV-5.** Površine pikova za standardne rastvore jona organskih kiselina

| Red. Br.                                  | 1                                    | 2                                | 3                    | 4  | 5  |
|---|--------------------------------------|----------------------------------|----------------------|--|--|
| Jon                                       | Jon mlečne kiseline                  | Jon sirćetne kiseline            | Jon mravlje kiseline | Jon glikolne kiseline                                    | Jon buterne kiseline   |
| Formula                                   | CH <sub>3</sub> CHOHCOO <sup>-</sup> | CH <sub>3</sub> COO <sup>-</sup> | HCOO <sup>-</sup>    | CH <sub>2</sub> (OH)(CHOH) <sub>4</sub> COO <sup>-</sup> | CH <sub>3</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> COO <sup>-</sup> |
| Koncentracija jona (mg/L)                 | 50,0                                 | 50,0                             | 50,0                 | 50,0   | 50,0   |
| Površina pika (jedinica mere instrumenta) | 599969                               | 427407                           | 927003               | 84853  | 304070   |

Na osnovu površina pikova očitanih sa hromatograma i pomoću jednačine kalibracione krive, proračunavaju se koncentracije prisutnih jona u ispitivanim uzorcima.

## 1.3. PRECIZNOST, LINEARNOST I TAČNOST IC METODE

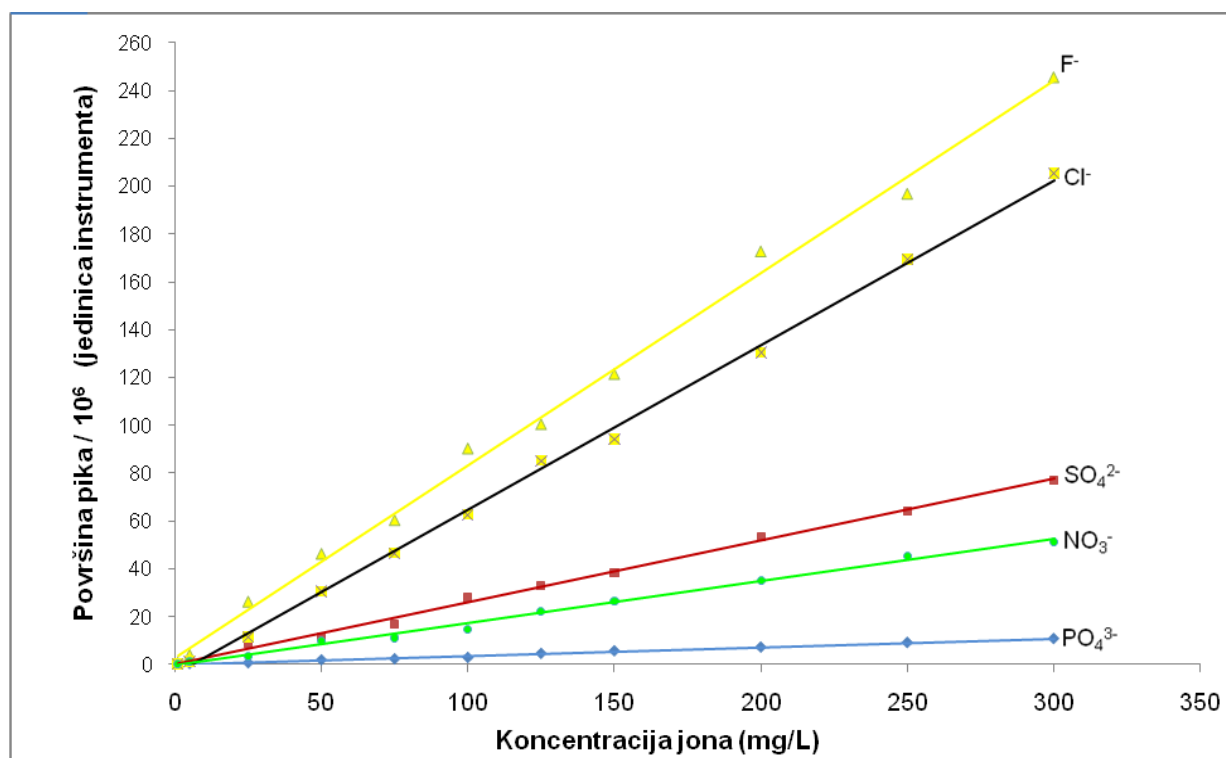
### 1.3.1. Određivanje anjona neorganskih soli

Za određivanje lineararnosti IC metode analizirano je jedanaest standardnih rastvora anjona neorganskih soli različitih koncentracija u opsegu 1,00 – 300,0 mg/L. Kalibracione prave za svaki od ispitivanih anjona prikazane su na slici IV-10.

Sa kalibracionog grafika su očitane vrednosti parametara lineararnosti ispitivanih anjona u intervalu koncentracija od 1,00 do 300,0 mg/L: korelacioni faktor – *r* i vrednosti koeficijenata linearne zavisnosti površine pika od koncentracije (parametri *a* i *b* u jednačini prave  $y = a + b x$ ). Parametri lineararnosti ispitivanih anjona prikazani su u tabeli IV-6.







**Slika IV-10.** Kalibracione prave za pet ispitivanih anjona neorganskih soli u opsegu koncentracija 1,00-300,0 mg/L

Snimanje hromatograma vršeno je sa po pet ponavljanja svake koncentracije ispitivanog jona. Sve kalibracione krive anjona pokazale su dobre linearne korelacije ( $r > 0,991$ ;  $n = 5$ ). Najveći korelacioni faktor (0,9983) zabeležen je kod ispitivanja hlorid-jona, dok je najlošija linearna korelacija zabeležena kod fosfat-jona ( $r = 0,9934$ ).

**Tabela IV-6.** Parametri linearnosti ispitivanih anjona neorganskih kiselina

| Ispitivani anjon | Opseg koncentracija, mg/L | Korelacioni faktor, $r$ | Parametri jednačine prave $y = a + b x$ za izračunavanje koncentracije analita |
|------------------|---------------------------|-------------------------|--|
| Fluorid          | 1,00-300,0                | 0,9963                  | $a$ 3,0428E6<br>$b$ 804591,7   |
| Hlorid           | 1,00-300,0                | 0,9983                  | $a$ -3,8825E6<br>$b$ 687248,5  |
| Sulfat           | 1,00-300,0                | 0,9970                  | $a$ 98416,9<br>$b$ 258477,2  |
| Nitrat           | 1,00-300,0                | 0,9946                  | $a$ 436205,4<br>$b$ 176381,5   |
| Fosfat           | 1,00-300,0                | 0,9934                  | $a$ -155842,8<br>$b$ 36949,8   |

Ispitivanja produktivnosti metode izvršena su na osnovu izračunavanja relativne standardne devijacije (RSD) retencionih vremena i površina pikova za pet ponavljanja analize svakog pojedinačnog anjonskog standarda koji sadrži jone: F<sup>-</sup>, Cl<sup>-</sup>, NO<sub>3</sub><sup>-</sup>, PO<sub>4</sub><sup>3-</sup> i SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> u opsegu koncentracija od 1,00 do 300,0 mg/L

(tabele IV-7 i IV-8). Statistička obrada rezultata određivanja koncentracije jona urađena je izračunavanjem relativne standardne devijacije, koja je za analizirane anjone bila manja od 0,7 % za retencionna vremena (tabela IV-7 i slika IV-11), odnosno manja od 8 % za površine pikova (tabela IV-8 i slika IV-12).

**Tabela IV-7.** Vrednosti relativne standardne devijacije (*RSD*, %) retencionih vremena za ispitivane anjone ( $n=5$ )

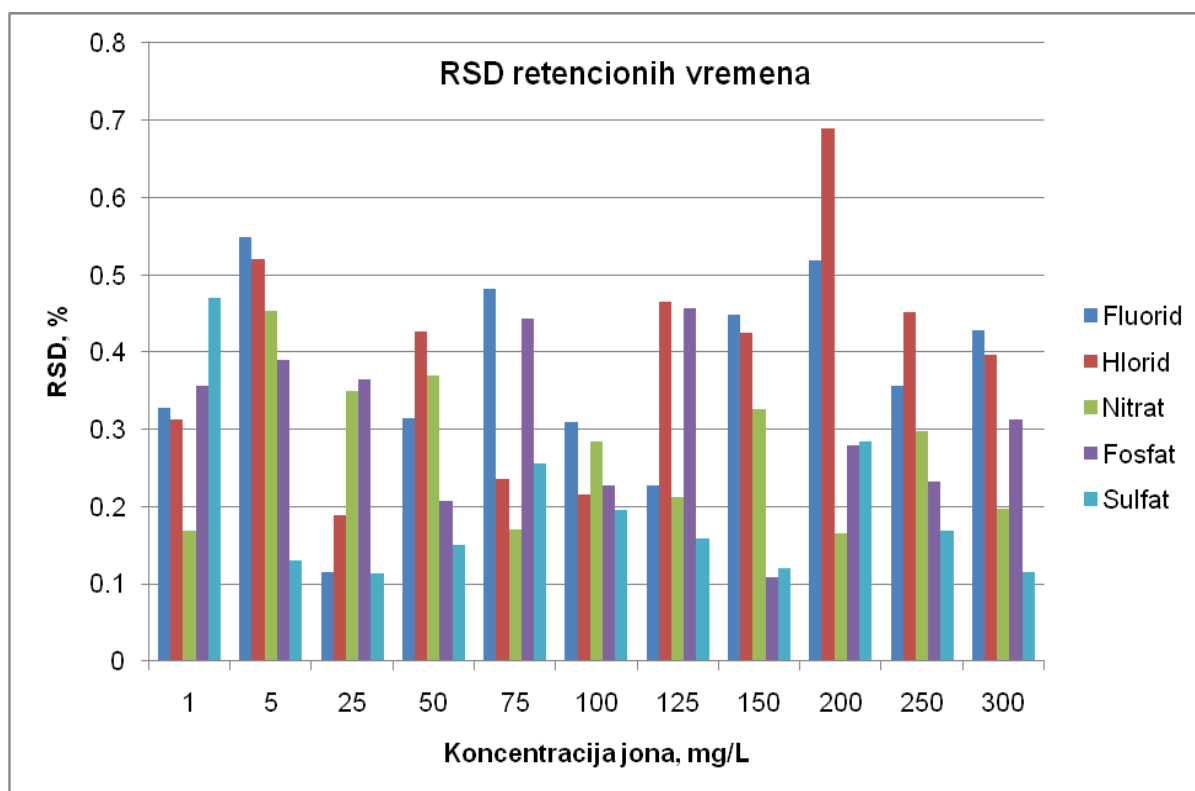
| ANJON   | RELATIVNA STANDARDNA DEVIJACIJA RETENCIONOG VREMENA, <i>RSD</i> (%) |       |       |       |       |       |       |       |       |       |       |
|---------|---|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|
|         | Koncentracija jona (mg/L)   |       |       |       |       |       |       |       |       |       |       |
|         | 1   | 5     | 25    | 50    | 75    | 100   | 125   | 150   | 200   | 250   | 300   |
| Fluorid | 0,328   | 0,548 | 0,115 | 0,315 | 0,482 | 0,310 | 0,227 | 0,449 | 0,519 | 0,356 | 0,428 |
| Hlorid  | 0,312   | 0,521 | 0,188 | 0,427 | 0,235 | 0,216 | 0,465 | 0,425 | 0,690 | 0,452 | 0,397 |
| Nitrat  | 0,168   | 0,453 | 0,350 | 0,369 | 0,171 | 0,285 | 0,213 | 0,326 | 0,165 | 0,298 | 0,198 |
| Fosfat  | 0,356   | 0,389 | 0,364 | 0,208 | 0,443 | 0,227 | 0,456 | 0,109 | 0,279 | 0,233 | 0,312 |
| Sulfat  | 0,470   | 0,130 | 0,114 | 0,150 | 0,256 | 0,195 | 0,159 | 0,121 | 0,284 | 0,169 | 0,115 |

**Tabela IV-8.** Vrednosti relativne standardne devijacije (*RSD*, %) površine pikova za ispitivane anjone ( $n=5$ )

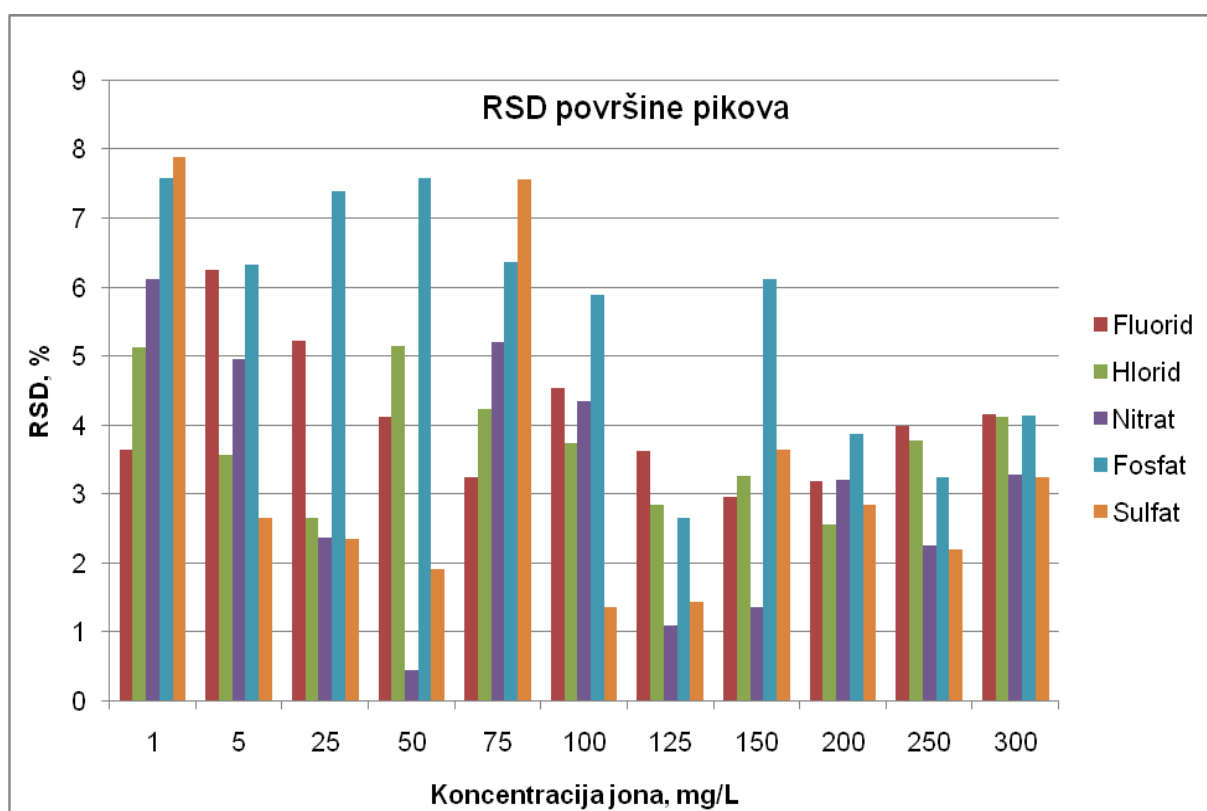
| ANJON   | RELATIVNA STANDARDNA DEVIJACIJA POVRŠINE PIKOVA, <i>RSD</i> (%) |      |      |      |      |      |      |      |      |      |      |
|---------|---|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|
|         | Koncentracija jona (mg/L)                                       |      |      |      |      |      |      |      |      |      |      |
|         | 1   | 5    | 25   | 50   | 75   | 100  | 125  | 150  | 200  | 250  | 300  |
| Fluorid | 3,65  | 6,25 | 5,23 | 4,12 | 3,25 | 4,54 | 3,62 | 2,95 | 3,19 | 3,98 | 4,15 |
| Hlorid  | 5,12  | 3,56 | 2,65 | 5,14 | 4,23 | 3,74 | 2,85 | 3,27 | 2,56 | 3,78 | 4,11 |
| Nitrat  | 6,12  | 4,95 | 2,36 | 0,45 | 5,21 | 4,35 | 1,09 | 1,36 | 3,21 | 2,25 | 3,29 |
| Fosfat  | 7,58  | 6,32 | 7,39 | 7,58 | 6,37 | 5,89 | 2,66 | 6,12 | 3,87 | 3,25 | 4,13 |
| Sulfat  | 7,89  | 2,65 | 2,35 | 1,92 | 7,56 | 1,36 | 1,44 | 3,65 | 2,85 | 2,19 | 3,25 |

Grafički prikaz *RSD* vrednosti retencionih vremena za ispitivane anjone neorganskih soli dat je na slici IV-11, dok su *RSD* vrednosti površine pikova ispitivanih anjona date na slici IV-12.



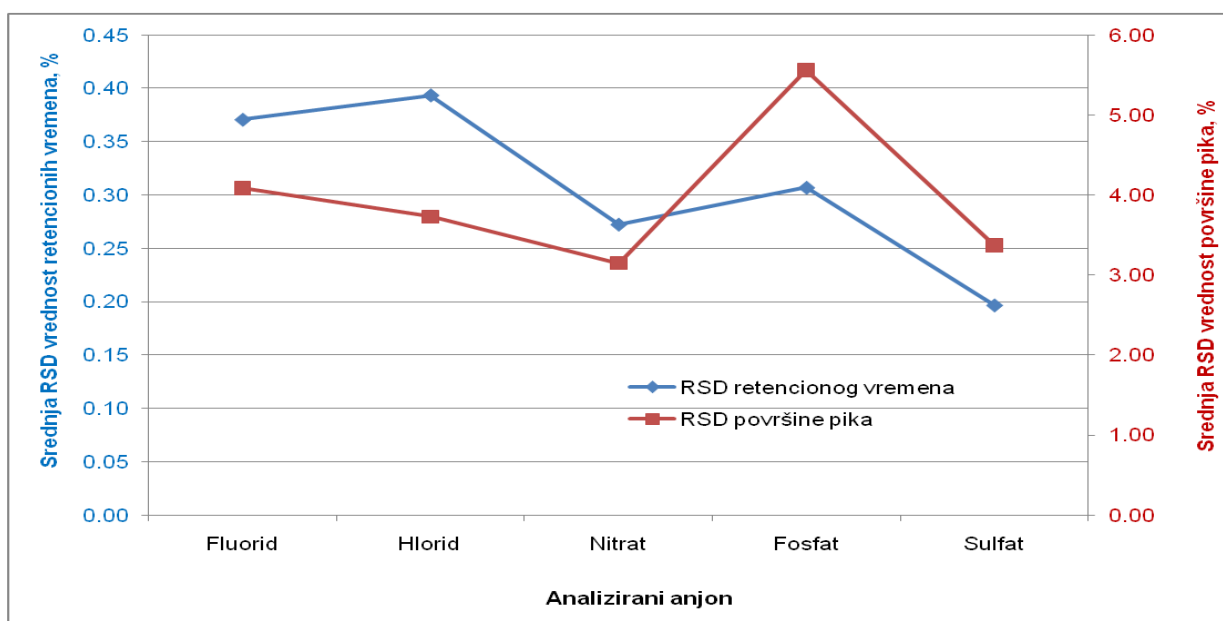


**Slika IV-11.** Grafički prikaz vrednosti relativne standardne devijacije retencionih vremena (RSD, %) za ispitivane anjone neorganskih soli (n=5)



**Slika IV-12.** Grafički prikaz vrednosti relativne standardne devijacije površine pikova (RSD, %) za ispitivane anjone neorganskih soli (n=5)

Ukoliko se iz podataka prikazanih u tabelama IV-7 i IV-8 izračunaju srednje RSD vrednosti retencionih vremena i površine pikova za svaki pojedinačni anjon, dobijaju se vrednosti prikazane grafički na slici IV-13.



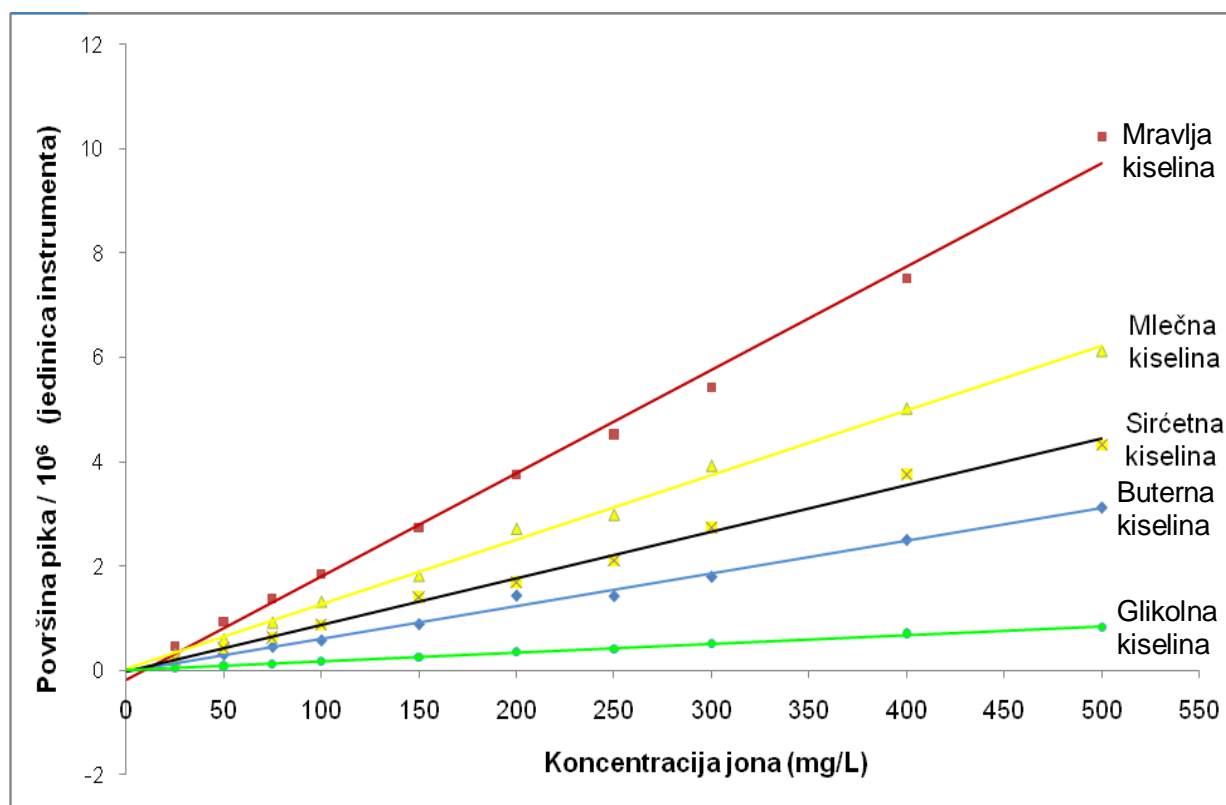
**Slika IV-13.** Srednje vrednosti RSD retencionih vremena i površina pikova ispitivanih anjona neorganskih soli u opsegu koncentracija 1,00-300,0 mg/L

Sa slike IV-13 se može uočiti da su najmanja odstupanja retencionih vremena i površine pikova pri ponovljenim analizama standardnih rastvora zadatih koncentracija zabeležena kod analize sulfat- i nitrat- jona. Trend promene srednjih RSD vrednosti retencionog vremena uglavnom prati trend promene RSD površine pikova, osim kod RSD vrednosti retencionog vremena hlorid- jona, koja je neočekivano veća nego kod ostalih anjona.

### 1.3.2. Određivanje anjona organskih kiselina

Za određivanje lineararnosti IC metode analizirano je deset različitih koncentracija standardnih rastvora anjona organskih kiselina u opsegu 25,0 – 500,0 mg/L. Kalibracione prave za svaki od ispitivanih anjona prikazane su na slici IV-14.

Sa kalibracionog grafika su očitane vrednosti parametara linearnosti ispitivanih anjona u intervalu koncentracija od 25,0 do 500,0 mg/L: korelacioni faktor –  $r$  i vrednosti koeficijenata linearne zavisnosti površine pika od koncentracije (parametri  $a$  i  $b$  u jednačini prave  $y = a + b x$ ). Parametri linearnosti ispitivanih anjona prikazani su u tabeli IV-9.



**Slika IV-14.** Kalibracione prave za pet ispitivanih anjona organskih kiselina u opsegu koncentracija 25,0-500,0 mg/L

**Tabela IV-9.** Parametri linearnosti ispitivanih anjona organskih kiselina

| Ispitivani anjon      | Opseg koncentracija, mg/L | Korelacioni faktor, $r$ | Parametri jednačine prave $y = a + b x$ za izračunavanje koncentracije analita |
|-----------------------|---------------------------|-------------------------|--|
| Jon mlečne kiseline   | 25,0-500,0                | 0,9966                  | $a$ 30862,8<br>$b$ 12406,8   |
| Jon sirćetne kiseline | 25,0-500,0                | 0,9951                  | $a$ 17433,5<br>$b$ 8949,4  |
| Jon mravlje kiseline  | 25,0-500,0                | 0,9940                  | $a$ -188605,7<br>$b$ 19848,9   |
| Jon glikolne kiseline | 25,0-500,0                | 0,9971                  | $a$ 1853,1<br>$b$ 1693,1   |
| Jon buterne kiseline  | 25,0-500,0                | 0,9929                  | $a$ -14268,4<br>$b$ 6236,2   |

Snimanje hromatograma vršeno je sa po pet ponavljanja svake koncentracije ispitivanih anjona organskih kiselina. Sve kalibracione krive anjona pokazale su dobre linearne korelacije ( $r > 0,99$ ;  $n = 5$ ). Najveći korelacioni faktor ( $r = 0,9971$ ) zabeležen je kod ispitivanja jona glikolne kiseline, dok je najlošija linearna korelacija zabeležena kod jona buterne kiseline ( $r = 0,9929$ ).



Ispitivanja produktivnosti metode izvršena su na osnovu izračunavanja relativne standardne devijacije (*RSD*) retencionih vremena i površina pikova za pet ponavljanja analize svakog pojedinačnog anjonskog standarda koji sadrži jone mlečne, sirćetne, mravlje, glikolne i buterne kiseline u opsegu koncentracija od 25,0 do 500,0 mg/L (tabele IV-10 i IV-11). Statistička obrada rezultata određivanja koncentracije jona urađena je izračunavanjem relativne standardne devijacije (*RSD*), koja je za anaizirane anjone bila manja od 0,8 % za retencionna vremena (tabela IV-10) odnosno manja od 9 % za površine pikova (tabela IV-11).

**Tabela IV-10.** Vrednosti relativne standardne devijacije (*RSD*, %) retencionih vremena za ispitivane anjone ( $n=5$ )

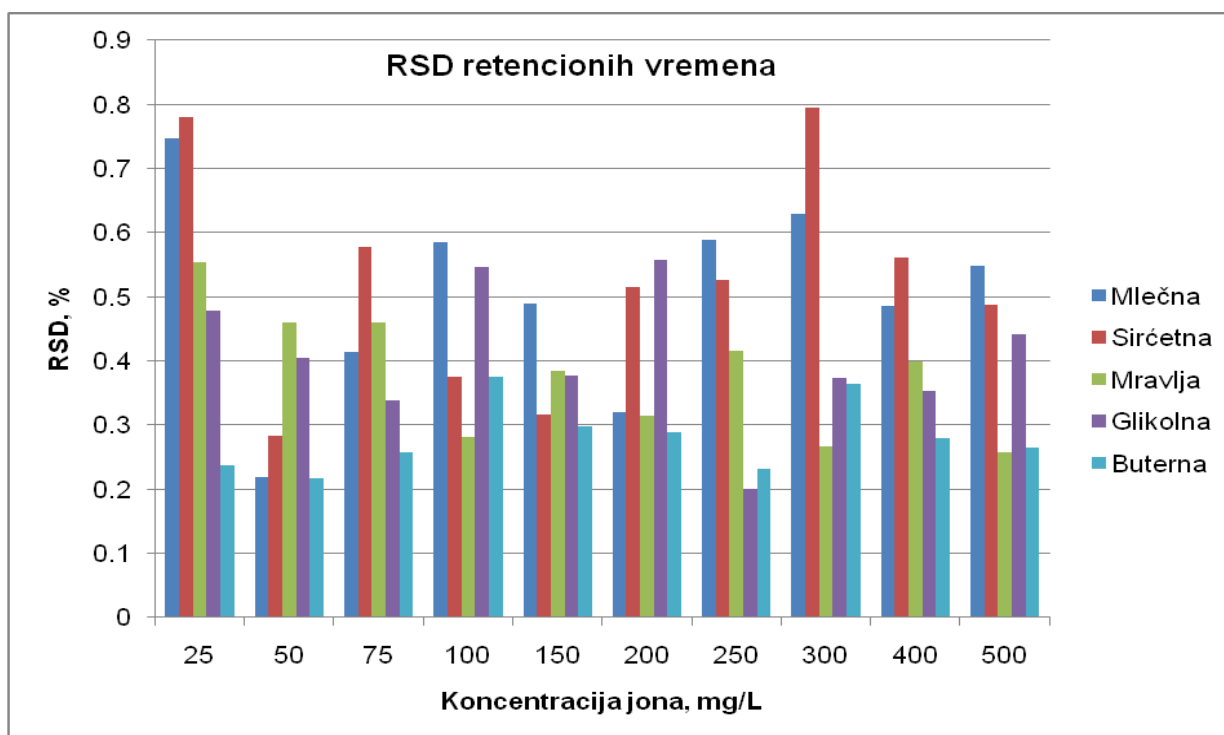
| ANJON:            | RELATIVNA STANDARDNA DEVIJACIJA RETENCIONOG VREMENA, <i>RSD</i> (%) |       |       |       |       |       |       |       |       |       |
|-------------------|---|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|
|                   | Koncentracija jona (mg/L)   |       |       |       |       |       |       |       |       |       |
|                   | 25  | 50    | 75    | 100   | 150   | 200   | 250   | 300   | 400   | 500   |
| Mlečne kiseline   | 0,747   | 0,218 | 0,414 | 0,585 | 0,490 | 0,321 | 0,589 | 0,629 | 0,486 | 0,548 |
| Sirćetne kiseline | 0,781   | 0,284 | 0,577 | 0,375 | 0,317 | 0,515 | 0,526 | 0,795 | 0,562 | 0,487 |
| Mravlje kiseline  | 0,554   | 0,460 | 0,460 | 0,281 | 0,384 | 0,315 | 0,416 | 0,267 | 0,399 | 0,258 |
| Glikolne kiseline | 0,479   | 0,404 | 0,338 | 0,546 | 0,377 | 0,557 | 0,200 | 0,374 | 0,353 | 0,442 |
| Buterne kiseline  | 0,237   | 0,217 | 0,257 | 0,376 | 0,298 | 0,289 | 0,231 | 0,364 | 0,279 | 0,265 |

**Tabela IV-11.** Vrednosti relativne standardne devijacije (*RSD*, %) površine pikova za ispitivane anjone ( $n=5$ )

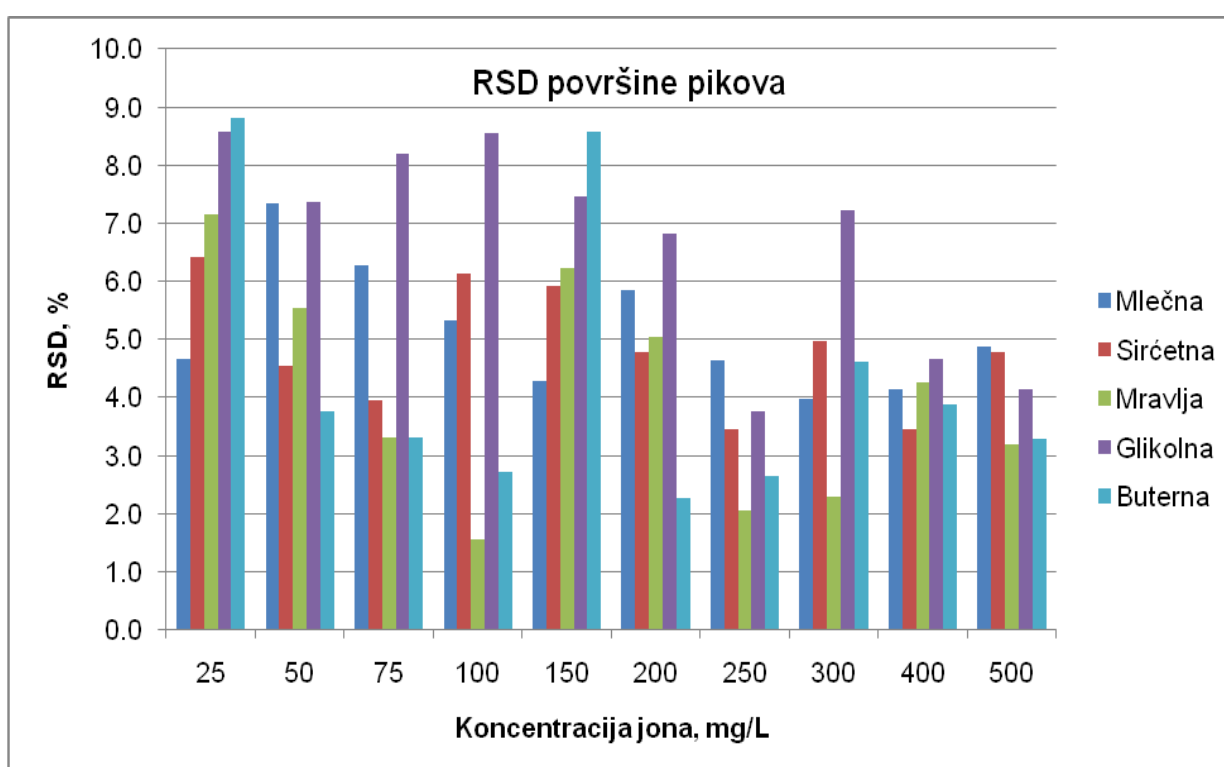
| ANJON:            | RELATIVNA STANDARDNA DEVIJACIJA POVRŠINE PIKOVA, <i>RSD</i> (%) |      |      |      |      |      |      |      |      |      |
|-------------------|---|------|------|------|------|------|------|------|------|------|
|                   | Koncentracija jona (mg/L)                                       |      |      |      |      |      |      |      |      |      |
|                   | 25  | 50   | 75   | 100  | 150  | 200  | 250  | 300  | 400  | 500  |
| Mlečne kiseline   | 4,67  | 7,35 | 6,28 | 5,32 | 4,28 | 5,84 | 4,63 | 3,98 | 4,13 | 4,88 |
| Sirćetne kiseline | 6,42  | 4,54 | 3,95 | 6,14 | 5,93 | 4,79 | 3,45 | 4,97 | 3,46 | 4,79 |
| Mravlje kiseline  | 7,16  | 5,55 | 3,30 | 1,55 | 6,23 | 5,05 | 2,05 | 2,30 | 4,25 | 3,20 |
| Glikolne kiseline | 8,58  | 7,36 | 8,19 | 8,56 | 7,47 | 6,81 | 3,76 | 7,22 | 4,67 | 4,15 |
| Buterne kiseline  | 8,81  | 3,75 | 3,32 | 2,72 | 8,57 | 2,26 | 2,64 | 4,61 | 3,87 | 3,29 |

Grafički prikaz *RSD* vrednosti retencionih vremena za ispitivane anjone organskih kiselina dat je na slici IV-15, dok su *RSD* vrednosti površine pikova ispitivanih anjona date na slici IV-16.



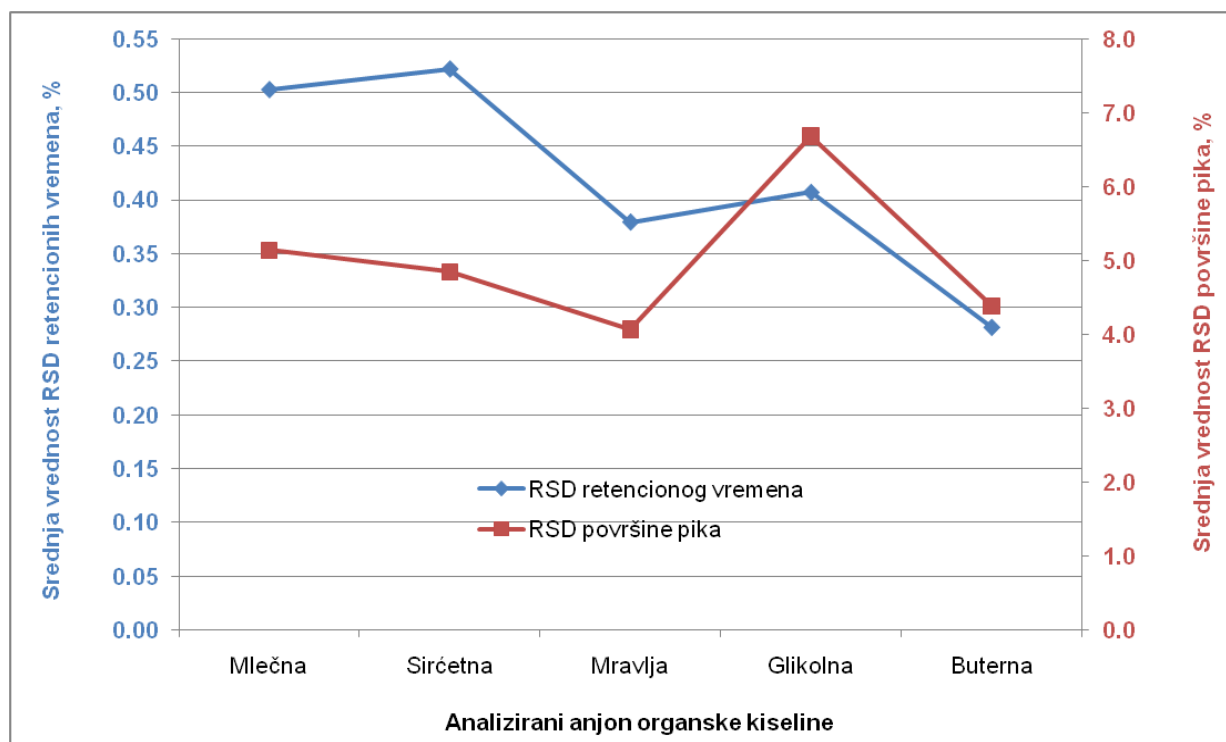


**Slika IV-15.** Grafički prikaz vrednosti relativne standardne devijacije retencionih vremena (RSD, %) za ispitivane anjone organskih kiselina (n=5)



**Slika IV-16.** Grafički prikaz vrednosti relativne standardne devijacije površine pikova (RSD, %) za ispitivane anjone organskih kiselina (n=5)

Ukoliko se iz podataka prikazanih u tabelama IV-10 i IV-11 izračunaju srednje *RSD* vrednosti retencionih vremena i površine pikova za svaki pojedinačni anjon, dobijaju se vrednosti prikazane grafički na slici IV-17.



**Slika IV-17.** Srednje vrednosti *RSD* retencionih vremena i površina pikova ispitivanih anjona organskih kiselina u opsegu koncentracija 25,0-500,0 mg/L

Sa slike IV-17 se može uočiti da su najmanja odstupanja retencionih vremena i površine pika pri ponovljenim analizama standardnih rastvora zadatih koncentracija zabeležena kod analize buterne i mravlje kiseline. Trend promene srednjih *RSD* vrednosti retencionog vremena uglavnom prati trend promene *RSD* površine pikova, osim kod *RSD* retencionog vremena sirćetne kiseline, koja je neočekivano veće vrednosti nego kod ostalih anjona.

## 1.4. GRANICE ODREĐIVANJA

Granice određivanja za sve hromatografske analize i sve analizirane jone izračunate su primenom „*3σ metoda*“ [163, 164, 165]. Za proveru tačnosti metode, izvršeno je pet ponavljanja injektiranja zapremine 20  $\mu$ L anjonskog standarda najniže koncentracije (1,00 mg/L za anjone neorganskih soli i 25,0 mg/L za anjone organskih kiselina). Standardno odstupanje ovih ponavljanja podeljeno je nagibom kalibracione prave u cilju procene vrednosti standardnog odstupanja (*SD*) u jedinicama koncentracije. *SD* je na kraju pomnožena odgovarajućom *Student*-ovom  $t_s$ -vrednošću za izračunavanje granice određivanja anjona; za 99% nivo pouzdanosti i za  $n-1$  stepen slobode, *Student*-ova  $t_s$ -vrednost iznosi 4,604 [166, 167].





Tabela IV-12 prikazuje izračunate granice određivanja svih analiziranih jona dobijenih na osnovu rezultata serije izvršenih analiza primenom IC metode. Granice određivanja dobijene korišćenim instrumentom za jonsku hromatografiju bile su pogodne za većinu analiziranih uzoraka.

**Tabela IV-12.** Eksperimentalno dobijene granice određivanja ispitivanih anjona, MDL (*Method Detection Limit*)

| Anjoni:                      | MDL <sup>b</sup> (mg/L) | Korelacioni faktor, <i>r</i> |
|------------------------------|-------------------------|------------------------------|
| <b>NEORGANSKIH KISELINA:</b> |                         |                              |
| Fluorid-jon                  | 0,17                    | 0,9963                       |
| Hlorid-jon                   | 0,24                    | 0,9983                       |
| Nitrat-jon                   | 0,28                    | 0,9946                       |
| Fosfat-jon                   | 0,35                    | 0,9934                       |
| Sulfat-jon                   | 0,36                    | 0,9970                       |
| <b>ORGANSKIH KISELINA:</b>   |                         |                              |
| Jon mlečne kiseline          | 5,38                    | 0,9966                       |
| Jon sirćetne kiseline        | 7,39                    | 0,9951                       |
| Jon mravlje kiseline         | 8,24                    | 0,9940                       |
| Jon glikolne kiseline        | 9,88                    | 0,9971                       |
| Jon buterne kiseline         | 10,14                   | 0,9929                       |

$$^b MDL = (SD) \times (t_s)_{99\%}, \text{ za } n=5 \text{ (} 3\sigma \text{ metoda)}$$

## 1.5. VERIFIKACIJA IC METODE I ZAKLJUČNA RAZMATRANJA

Razvoj adekvatne analitičke metode za kontrolu kvaliteta vode u proizvodnji papira zasniva se na potrebi dobijanja analitičkih rezultata poznatog kvaliteta, što znači poznate tačnosti (*accuracy*) i sa poznatom vrednošću nepouzdanosti (*uncertainty*) u toj tačnosti [168].

Metoda supresivne IC metode je primenjena za efikasnu separaciju i kvantifikaciju anjona pod izokratskim uslovima brzine protoka eluenta (konstantan sastav mobilne faze). IC metoda je korišćena za hemijsku analizu neorganskih anjona pri koncentracijama od 1,00 do 300,0 mg/L i anjona organskih kiselina u opsegu koncentracija od 25,0 do 500,0 mg/L.

Korišćenjem separacione kolone *IonPac*<sup>®</sup>-AS14, radnog eluenta koji sadrži 4,0 mM Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> i 1,0 mM NaHCO<sub>3</sub> (u odnosu 1:1) i primenom detekcije supresije provodljivosti dobijena je jednostavna, ekonomična, brza, precizna i osetljiva tehnika za određivanje anjona neorganskih kiselina – F<sup>-</sup>, Cl<sup>-</sup>, NO<sub>3</sub><sup>-</sup>, PO<sub>4</sub><sup>3-</sup> i SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>. Linearnost metode bila je zadovoljavajuća u okviru radnog opsega koncentracije (*r*>0,99, *n*=5). Utvrđene su minimalne granice određivanja za analizirane anjone u *Milli Q* vodi, koje su iznosile od 0,17 mg/L za fluorid-jon do 0,36 mg/L za sulfat-jon.



Uspešnost metode u određivanju koncentracije anjona neorganskih kiselina procenjavana je preko statističkih parametara. Relativna standardna odstupanja (*RSD*) retencionih vremena za analizirane anjone neorganskih soli izdvojene na karbonat/bikarbonat-selektivnoj koloni bila su manja od 0,7 %. Produktivnost navedene metode primenjene u analizi jona neorganskih kiselina u opsegu koncentracija 1,00–300,0 mg/L bila je u opsegu od 70 do 120 %, što ukazuje na zadovoljavajući nivo tačnosti i produktivnosti metode.

Primenom separacione kolone *IonPac*<sup>®</sup>-AS14, radnog eluenta koji sadrži 0,5 mM NaOH i primenom detekcije supresivne konduktivnosti, dobijena je jednostavna, ekonomična, brza, precizna i relativno osetljiva tehnika za određivanje anjona organskih kiselina. Linearnost metode bila je zadovoljavajuća u okviru radnog opsega koncentracija od 25,0 do 500,0 mg/L ( $r > 0,99$ ,  $n=5$ ). Utvrđene su minimalne granice određivanja za analizirane organske anjone u *Milli Q* vodi, koje su se kretale od 5,38 mg/L za anjon mlečne kiseline do 10,14 mg/L za anjon buterne kiseline.

Uspešnost metode u određivanju koncentracije anjona isparljivih organskih kiselina procenjavana je preko statističkih parametara. Relativna standardna odstupanja retencionih vremena (*RSD*) za analizirane anjone organskih kiselina izdvojene na hidroksid-selektivnoj koloni bila su manja od 0,8 %. Produktivnost navedene metode primenjene u analizi anjona organskih kiselina u opsegu koncentracija 25,0–500,0 mg/L bila je u opsegu od 80–120 %, što ukazuje na zadovoljavajući nivo tačnosti i produktivnosti metode.

Ovako razvijena metoda jonske hromatografije, može se koristiti kao pogodna analitička tehnika za kontrolu anjona korozije (posebno hlorid- i sulfat-jona) i drugih neorganskih i organskih jonskih vrsta koje utiču na pojavu muljnih naslaga, neprijatnog mirisa u procesnoj i otpadnoj vodi pri proizvodnji papira.



## 2. ANALIZA UZORAKA VODE IZ FABRIKE KARTONA IC METODOM

Analiza i kontrola kvaliteta vode metodom jonske hromatografije vršena je u realnom proizvodnom sistemu fabrike kartona UMKA, koja je poslužila kao model istraživanja. Ova fabrika dnevno proizvede oko 300 tona premaznog i nepremaznog hromo kartona gramature od 230 do 550 g/m<sup>2</sup>, čija je struktura prikazana na slici III-2. Osnovne sirovine za proizvodnju su stari papir, tj. reciklirana vlakna (oko 70 % udela u sirovinama), drvenjača (primarna vlakna, oko 10 %), punioci, CaCO<sub>3</sub>, različiti aditivi i povremeno mulj iz postrojenja za tretman otpadnih voda.

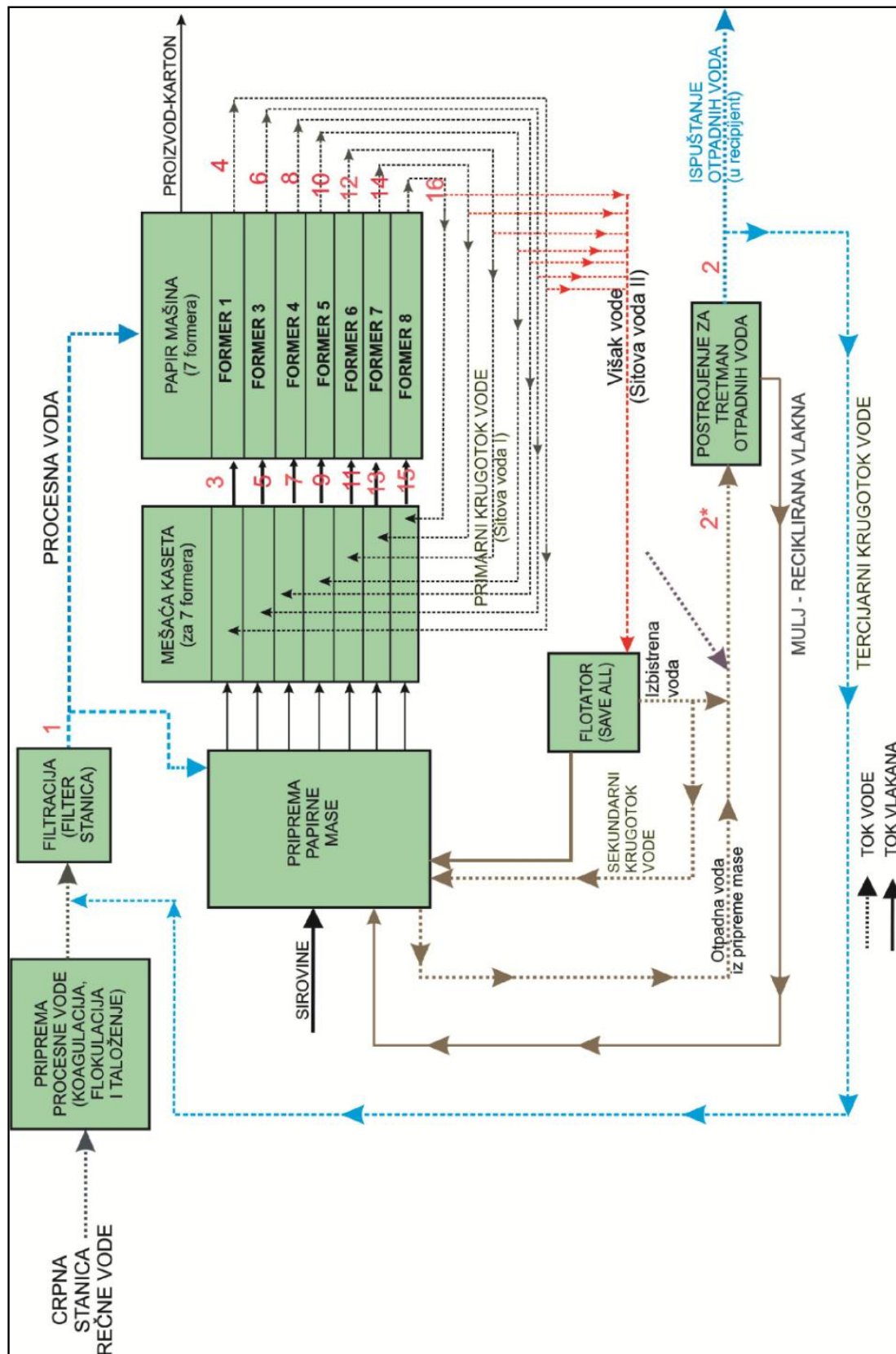
Sistem voda u postrojenju je koncipiran tako da se jednom upotrebljena voda, svuda gde je to moguće, vraća u upotrebu i to za istu ili drugu namenu. Uzorkovanje procesne i otpadne vode je izvršeno na 16 karakterističnih kontrolnih tačaka tokom komercijalne proizvodnje hromo kartona Umka kolor, gramature 400 g/m<sup>2</sup>. Ukupna specifična potrošnja sveže vode u toku uzorkovanja je bila 32 m<sup>3</sup>/t. Na slici IV-18 je dat prikaz sistema kruženja procesne vode u fabrici kartona Umka sa označenim kontrolnim pozicijama za uzorkovanje vode.

Proizvedeni karton sastoji se od sedam slojeva, od kojih je svaki posebno formiran na po jednom formeru karton mašine. Donji sloj kartona, sačinjen od nesortiranog otpadnog papira, formirao se na formerima br. 1 i 3. Unutrašnji sloj je bio sačinjen od starog papira nižeg kvaliteta i formirao se na formerima br. 4, 5 i 6. Gornji sloj kartona je bio sačinjen od sortiranog starog papira visokog kvaliteta i formirao se na formerima br. 7 i 8.

Uzorci vode za analizu sakupljeni su *in situ* u polietilenske boce na izabranim kontrolnim pozicijama u proizvodnom sistemu [169]. Uzorci vode iz natoka i sitove vode ispod formera analizirani su nakon uklanjanja suspendovanih materija u laboratorijskoj centrifugi (1500 o/min, 30 min.), jer je za ove vode karakterističan visok sadržaj suspendovanih materija i velika mutnoća, koji bi ometali analizu IC metodom. Svi uzeti uzorci vode su pažljivo tretirani i analizirani u hemijskoj laboratoriji u najkraćem mogućem roku. Svi korišćeni rastvori, uključujući i uzorke iz FK UMKA su pripremani i čuvani u polietilenskim bocama, prethodno dobro ispranim *Milli Q* vodom.

Neposredno pre IC analize, svi uzorci su filtrirani kroz membranski filter veličine pora od 0,22 µm (*Millipore*, USA), zbog eventualnog prisustva nečistoća. Uzorci su analizirani na sobnoj temperaturi, uz prosečno vreme trajanja analize oko 17 minuta po uzorku.





**Slika IV-18.** Sistem kruženja procesne vode u fabrici kartona sa označenim kontrolnim pozicijama za uzorkovanje vode [159]  
 (1 - sveža voda; 2 - izliv otpadne vode u recipient; 3, 5, 7, 9, 11, 13 i 15 – natici u formere;  
 4, 6, 8, 10, 12, 14 i 16 – sitova voda iz formera)



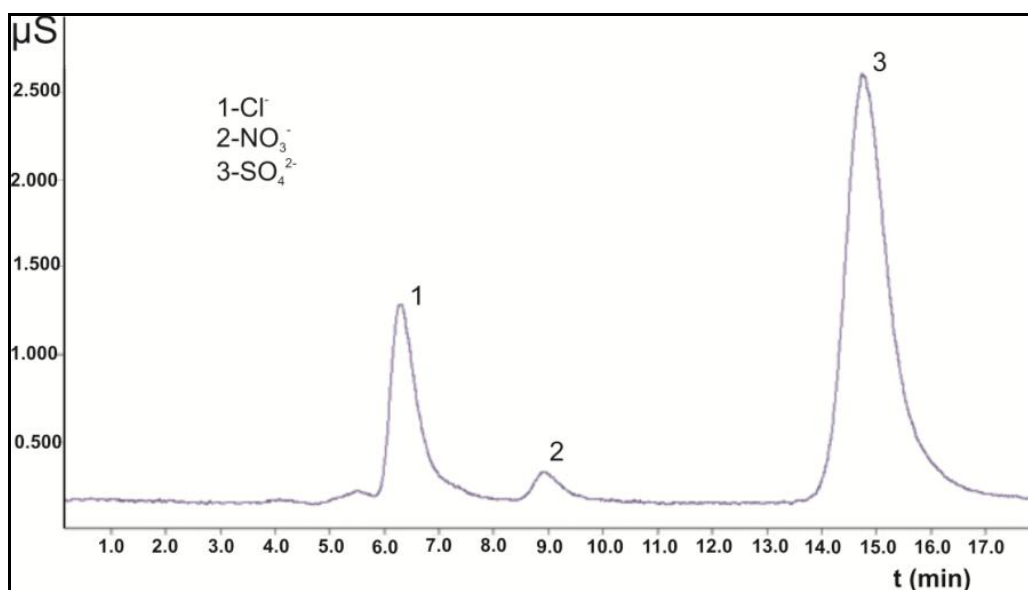
## 2.1. ANALIZA ANJONA NEORGANSKIH SOLI

Analizirani anjoni neorganskih soli ( $\text{Cl}^-$ ,  $\text{NO}_3^-$ ,  $\text{PO}_4^{3-}$  i  $\text{SO}_4^{2-}$ ) određeni su kvalitativno i kvantitativno primenom IC metode, u jednom hromatografskom ranu, pri radnim uslovima hromatografskog sistema prikazanim u tabeli IV-13.

**Tabela IV-13.** Radni parametri za separaciju i detekciju anjona neorganskih soli

|                              | Joni neorganskih soli   |
|------------------------------|---|
| Analitička kolona            | <i>IonPac</i> <sup>®</sup> -AS14 (4x250 mm) za anjonsku izmenu  |
| Pretkolona (zaštitna kolona) | <i>IonPac</i> <sup>®</sup> -AG14 (4 x 50 mm) za anjonsku izmenu |
| Supresor                     | <i>Anion Self Regenerating Suppressor, ASRS – Ultra</i> (4 mm)  |
| Mobilna faza – Eluent        | 4,0 mM $\text{Na}_2\text{CO}_3$ / 1,0 mM $\text{NaHCO}_3$ (1:1) |
| Protok eluenta               | 0,7 mL/min  |
| Zapremina uzorka             | 20 $\mu\text{L}$  |
| Tehnika injektiranja         | Direktna  |
| Detekcija                    | Supresija provodljivosti  |
| Opseg pune skale             | 100 $\mu\text{S}$   |
| Struja supresora             | 50 mA   |

Identifikacija i određivanje sadržaja pojedinačnih anjona vršeno je na osnovu dobijenih retencionih vremena i površine pikova na hromatogramu. Tipični hromatogram dobijen analizom uzorka sitove vode sa jednog od formera karton mašine prikazan je na slici IV-19.



**Slika IV-19.** Hromatogram dobijen za uzorak sitove vode sa formera br. 8

Hromatografski parametri za detektovane anjone prikazani su u tabeli IV-14. Podaci o tačnosti metode (*Recovery*, *R*) i relativnoj standardnoj devijaciji (*RSD*) površine pikova za obogaćene (*spiked*) uzorke na bazi 5 ponavljanja analize, prikazani su u tabeli IV-15.

**Tabela IV-14.** Hromatografski parametri za detektovane anjone neorganskih soli

| Anjon                         | $t_R$ (min) | $a$<br>(jedinica površine) | $b$ (jedinica<br>površine·L/mg) | Korelacioni<br>faktor, $r$ |
|-------------------------------|-------------|----------------------------|---------------------------------|----------------------------|
| Cl <sup>-</sup>               | 6,31        | -2,1528·10 <sup>4</sup>    | 2,2003·10 <sup>4</sup>          | 0,9993                     |
| NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>  | 8,80        | -1,8996·10 <sup>4</sup>    | 1,1261·10 <sup>4</sup>          | 0,9996                     |
| PO <sub>4</sub> <sup>3-</sup> | 12,2        | -1,4429·10 <sup>4</sup>    | 1,4704·10 <sup>4</sup>          | 0,9987                     |
| SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> | 14,5        | -9,2543·10 <sup>4</sup>    | 1,5833·10 <sup>4</sup>          | 0,9995                     |

$t_R$  – retenciono vreme;  
 $a$ ,  $b$  – parametri kalibracione prave  $y=a+bx$  ( $y$ -površina pika u jedinicama površine,  $x$ -koncentracija, mg/L);  
 $r$  – korelacioni faktor

**Tabela IV-15.** Tačnost metode (*Recovery*, *R*) i relativna standardna devijacija (*RSD*) površina pikova za obogaćene (*spiked*) uzorke ( $n=5$ )

| Anjon                         | $R$ (%) | $RSD$ (%) |
|-------------------------------|---------|-----------|
| Cl <sup>-</sup>               | 102     | 2,4       |
| NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>  | 103     | 2,7       |
| PO <sub>4</sub> <sup>3-</sup> | 97      | 3,2       |
| SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> | 101     | 2,0       |

Podaci prikazani u tabeli IV-14 potvrđuju da su kalibracione krive dobijene analizom standardnih rastvora jona, pri radnim uslovima prikazanim u tabeli IV-13, linearne u celom radnom opsegu koncentracija, sa korelacionim faktorom većim od 0,999 za sve analizirane jone, osim fosfata. Izračunata vrednost parametra  $a$  (odsečak na  $y$  osi) je znatno veća nego što je uobičajeno – očekivano je da prava polazi iz koordinatnog početka ([0, 0]). Ovo odstupanje se može objasniti relativno velikim površinama pikova na hromatogramu.

Izračunate srednje vrednosti koncentracija detektovanih neorganskih anjona u uzorcima procesne vode pri proizvodnji kartona *Umka kolor* prikazane su u tabeli IV-16. Podaci se odnose na srednje koncentracije iz pet ponovljenih injektiranja svakog uzorka.



**Tabela IV-16.** Koncentracije detektovanih anjona neorganskih soli u procesnoj vodi

| Pozicija | Mesto uzorkovanja / Tip vode    | Koncentracija, mg/L* |                              |                               |                               |
|----------|---------------------------------|----------------------|------------------------------|-------------------------------|-------------------------------|
|          |                                 | Cl <sup>-</sup>      | NO <sub>3</sub> <sup>-</sup> | PO <sub>4</sub> <sup>3-</sup> | SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> |
| 1.       | Filter stanica (sveža voda)     | 6,49                 | 3,85                         | <0,35                         | 35,5                          |
| 2.       | Izliv otpadne vode u recipijent | 10,61                | <0,28                        | <0,35                         | 54,5                          |
| 3.       | Natok u former 1                | 11,33                | <0,28                        | 1,31                          | 52,0                          |
| 4.       | Sitova voda iz formera 1        | 12,11                | <0,28                        | <0,35                         | 57,2                          |
| 5.       | Natok u former 3                | 7,61                 | <0,28                        | 2,81                          | 34,2                          |
| 6.       | Sitova voda iz formera 3        | 13,64                | <0,28                        | 4,53                          | 64,4                          |
| 7.       | Natok u former 4                | 15,32                | <0,28                        | 3,91                          | 67,3                          |
| 8.       | Sitova voda iz formera 4        | 14,63                | 0,14                         | 1,90                          | 65,4                          |
| 9.       | Natok u former 5                | 16,44                | <0,28                        | 3,25                          | 76,9                          |
| 10.      | Sitova voda iz formera 5        | 14,02                | <0,28                        | 3,91                          | 64,4                          |
| 11.      | Natok u former 6                | 15,21                | <0,28                        | 8,46                          | 70,3                          |
| 12.      | Sitova voda iz formera 6        | 17,84                | 0,06                         | 3,41                          | 79,2                          |
| 13.      | Natok u former 7                | 8,85                 | 2,10                         | <0,35                         | 51,5                          |
| 14.      | Sitova voda iz formera 7        | 9,75                 | 1,62                         | <0,35                         | 51,7                          |
| 15.      | Natok u former 8                | 8,10                 | 2,69                         | <0,35                         | 48,0                          |
| 16.      | Sitova voda iz formera 8        | 8,08                 | 2,68                         | <0,35                         | 108,1                         |

\* Nesigurnost merenja za nivo pouzdanosti 95 % iznosi:  
0,05 mg/L za Cl<sup>-</sup> jon, 0,01 mg/L za NO<sub>3</sub><sup>-</sup> i PO<sub>4</sub><sup>3-</sup> jone i 0,1 mg/L za SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> jon.

Hloridi i sulfati su detektovani u svim uzorcima vode, na svim kontrolnim pozicijama proizvodnog sistema. To se može objasniti činjenicom da se u proizvodnji kao pomoćna sredstva za retenziju vlakana na sitovoj partiji karton mašine dodaju hemikalije koje sadrže ove anjone (npr. aluminijum-sulfat). Poređenjem koncentracija Cl<sup>-</sup> i SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> jona u svežoj i otpadnoj vodi (pozicije 1 i 2), ne uočava se bitnija razlika. To ukazuje na činjenicu da se veći deo dodatih hemikalija taloži na situ zajedno sa vlaknima i zadržava u papiru, što dalje ukazuje na visoku efikasnost retezije vlakana. Poređenjem sadržaja Cl<sup>-</sup> i SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> jona u uzorcima iz natoka različitih formera, uočava se da su najveće koncentracije jona zabeležene na formerima 4, 5, 6 (i 8 za sulfate). Ovi formeri se koriste za izradu srednjeg sloja kartona, izuzev formera 8 koji se koristi za gornji sloj. Srednji sloj kartona je sačinjen od starog papira najniže klase, koga karakterišu veoma kratka vlakna. Na formerima na kojima se stvara srednji sloj,



retenzija nije toliko intenzivna, što zahteva dodavanje retencionih sredstava. Ovo je jedan od razloga za povećanu koncentraciju rastvorenih  $\text{Cl}^-$  i  $\text{SO}_4^{2-}$  jona u sitovoj vodi karton mašine na formerima 4, 5, 6 (i 8 za sulfate).

Nitrati su detektovani na 7 od 16 kontrolnih pozicija, a fosfati na 9 od 16 kontrolnih pozicija. Izmerene koncentracije nitrat-jona su bile ispod 3,85 mg/L, dok su koncentracije fosfat-jona bile ispod 8,46 mg/L. Rezultati ukazuju na to da ni  $\text{NO}_3^-$  ni  $\text{PO}_4^{3-}$  anjoni nisu detektovani u uzorcima vode sa kontrolne pozicije br. 2 (izliv otpadne vode u recipijent). Naime, prisustvo  $\text{NO}_3^-$  i  $\text{PO}_4^{3-}$  jona u većim koncentracijama, može prouzrokovati povećanje sadržaja ukupnog azota, odnosno fosfora u otpadnoj vodi. Zbog štetnog dejstva koje azot i fosfor imaju u vodi recipijenta i uticaja na pojavu eutrofikacije, maksimalno dozvoljene koncentracije njihovih jedinjenja u efluentu su ograničene domaćom zakonskom regulativom i Evropskom direktivom o zaštiti životne sredine u celulozno-papirnoj industriji [9, 156, 157].

Detektovani anjoni neorganskih soli u procesnoj i otpadnoj vodi prikazani su u tabeli IV-16. Ovde treba istaći da su analizirani i anjoni  $\text{Br}^-$ ,  $\text{NO}_2^-$  i  $\text{F}^-$ , ali oni nisu detektovani, jer su njihove koncentracije bile ispod granica određivanja.  $\text{NO}_2^-$  -joni su nestabilni na višim temperaturama (oko  $50^\circ\text{C}$ , kolika je obično temperatura procesne vode). Takođe, nitrit-joni se teško mogu detektovati u prisustvu organskih kiselina, koje su gotovo uvek prisutne u vodama papirne industrije. Navedene činjenice mogu biti razlozi nemogućnosti detekcije nitrit-jona u procesnoj vodi.

Ispitivanje ponovljivosti metode (repeatability) vršeno je testom baziranim na pet ponovljenih injektiranja svakog analiziranog uzorka vode, pri radnim uslovima definisanim u tabeli IV-13. Podaci o ponovljivosti metode, zasnovani na određivanju relativne standardne devijacije (RSD) površine pikova, prikazani su u tabeli IV-17.

**Tabela IV-17.** Statistički podaci i ponovljivost metode (RSD vrednosti za površine pikova) ispitivanih anjona neorganskih kiselina u procesnoj i otpadnoj vodi ( $n=5$ )

| Anjon              | Pozicija 1<br>(Filter stanica -<br>sveža voda) |      |       |           | Pozicija 2<br>(Izliv u recipijent) |       |       |           | Pozicija 8<br>(Sitova voda<br>sa formera 4) |       |       |           | Pozicija 12<br>(Sitova voda<br>sa formera 6) |       |       |           |
|--------------------|--|------|-------|-----------|------------------------------------|-------|-------|-----------|---|-------|-------|-----------|--|-------|-------|-----------|
|                    | Koncentracija,<br>mg/L                         |      |       | RSD,<br>% | Koncentracija,<br>mg/L             |       |       | RSD,<br>% | Koncentracija,<br>mg/L                      |       |       | RSD,<br>% | Koncentracija,<br>mg/L                       |       |       | RSD,<br>% |
|                    | min.   | max. | <sr.> |           | min.                               | max.  | <sr.> |           | min.  | max.  | <sr.> |           | min.   | max.  | <sr.> |           |
| $\text{Cl}^-$      | 6,25   | 6,90 | 6,49  | 3,2       | 9,24                               | 11,87 | 10,61 | 5,5       | 12,96                                       | 15,83 | 14,63 | 7,3       | 16,62  | 18,38 | 17,84 | 7,8       |
| $\text{NO}_3^-$    | 3,68   | 4,05 | 3,85  | 3,0       | n.d.                               | n.d.  | -     | -         | 0,06  | 0,24  | 0,14  | 7,8       | 0,04   | 0,10  | 0,06  | 8,5       |
| $\text{PO}_4^{3-}$ | n.d.   | n.d. | -     | -         | n.d.                               | n.d.  | -     | -         | 1,52  | 2,48  | 1,90  | 7,1       | 2,95   | 3,80  | 3,41  | 8,2       |
| $\text{SO}_4^{2-}$ | 34,6   | 36,7 | 35,5  | 2,3       | 52,9                               | 55,8  | 54,5  | 4,4       | 63,8  | 66,7  | 65,4  | 6,0       | 78,4   | 80,1  | 79,2  | 6,2       |

n.d. – Nije detektovano  
\* - broj ponavljanja





Podaci u tabeli IV-17 pokazuju da su sve *RSD* vrednosti površina pikova ispitivanih anjona bile manje od 9 %. Međusobnim poređenjem *RSD* vrednosti za pojedinačne kontrolne pozicije, uočava se da je najveća preciznost merenja (okarakterisana najmanjom *RSD* vrednošću), zabeležena kod uzoraka iz pozicije 1 (sveža voda iz filter stanice). Ovo se može objasniti činjenicom da sveža voda, koja je prethodno prečišćena na postrojenju za pripremu tehnološke vode, sadrži manje interferirajućih supstanci, koje su uklonjene prečišćavanjem. Poređenjem *RSD* vrednosti pojedinačnih anjona, može se uočiti da je najveća preciznost od svih detektovanih anjona (tj. najmanja *RSD* vrednost) zabeležena kod  $\text{SO}_4^{2-}$  -jona. Ova činjenica se može objasniti time što su analizom sulfat-jona dobijene najveće površine pikova (odnosno najveće koncentracije), pa su greške merenja (izražene preko *RSD* vrednosti) najmanje.

Prikazani rezultati analize procesne i otpadne vode pri proizvodnji papira pokazuju da upotreba *IonPac*<sup>®</sup> *AS14* analitičke kolone pod izokratskim uslovima sa smešom  $\text{Na}_2\text{CO}_3/\text{NaHCO}_3$  kao mobilnom fazom i supresijom elektroprovodljivosti obezbeđuje dobro razdvajanje anjona neorganskih soli. Svi detektovani anjoni su eluirali za manje od 17 minuta, a njihovi pikovi su bili jasno razdvojeni (slika IV-19). IC metoda sa izabranim radnim parametrima se pokazala kao prikladna metoda za određivanje anjona u koncentracionom opsegu od 0,1 do 100,0 mg/L. Za analizu je vršeno direktno injektiranje uzoraka, bez prethodnog koncentrisanja, što ukazuje na to da se ovako koncipiran hromatografski sistem može koristiti u rutinskoj analizi procesnih i otpadnih voda pri proizvodnji papira. Direktno injektiranje ne zahteva komplikovanu tehniku pretkoncentrisanja uzoraka, pa stoga predstavlja jednostavnu i pouzdanu metodu analize jona.

Rezultati prikazani u tabeli IV-16 potvrđuju da je ukupni sadržaj analiziranih anjona neorganskih soli (izuzev vode sa pozicije 16 – natok na former 8), bio manji od 0,1 g/L, što je daleko ispod kritične vrednosti, koja može da prouzrokuje operativne probleme i zastoje u radu postrojenja (otežana retenzija, korozija, zapušavanje opreme i sl.). Treba međutim istaći i to da se povećan sadržaj sulfata u vodi na poziciji 16 (koji je uslovio povećanje ukupnog sadržaja svih neorganskih anjona na 0,119 g/L), nije odrazio na smetnje u proizvodnji, tj. Pojavu operativnih problema. Dobijeni rezultati određivanja sadržaja anjona neorganskih soli su delom i očekivani, obzirom na to da je najveća koncentracija anjona zabeležena kod sulfat-jona, koji je i jedan od najagresivnijih anjona kada je u pitanju korozija.

Iz praktičnih iskustava sličnih fabrika papira, jasno je da bi dalje zatvaranje krugotoka voda, sa povećanjem stepena recirkulacije, kao i veća upotreba recikliranih vlakana umesto celuloze kao sirovine, izazvalo povećanje sadržaja štetnih jona u vodama kružnog toka, što bi se moralo kontrolisati [170]. U cilju detekcije i kvantifikacije anjona koji nisu mogli biti detektovani tokom ove analize ( $\text{Br}^-$ ,  $\text{NO}_2^-$  i  $\text{F}^-$  - joni), neophodno je sprovesti dalja istraživanja u cilju optimizacije hromatografskog sistema i prilagođavanja ovim anjonima (promena eluenta,



brzina protoka eluenta, uključivanje gradijentnog određivanja po potrebi, promena stacionarne faze ili temperature pri kojoj se vrši snimanje).

## 2.2. ANALIZA ANJONA ORGANSKIH KISELINA

Analizirani anjoni organskih kiselina (mlečne, sirćetne, mravlje i buterne) određeni su kvalitativno i kvantitativno primenom IC metode, u jednom hromatografskom ranu, pri radnim uslovima hromatografskog sistema datim u tabeli IV-18. Identifikacija i određivanje sadržaja pojedinačnih anjona vršeno je na osnovu dobijenih retencionih vremena i površine pikova na hromatogramu.

**Tabela IV-18.** Radni parametri za separaciju i detekciju anjona organskih kiselina

|                              | Anjoni organskih kiselina                                       |
|------------------------------|---|
| Analitička kolona            | <i>IonPac</i> <sup>®</sup> -AS14 (4x250 mm) za anjonsku izmenu  |
| Pretkolona (zaštitna kolona) | <i>IonPac</i> <sup>®</sup> -AG14 (4 x 50 mm) za anjonsku izmenu |
| Supresor                     | <i>Anion Self Regenerating Suppressor, ASRS – Ultra</i> (4 mm)  |
| Mobilna faza – Eluent        | 0,5 mM NaOH   |
| Protok eluenta               | 0,7 mL/min  |
| Zapremina uzorka             | 20 µL   |
| Tehnika injektiranja         | Direktna  |
| Detekcija                    | Supresija provodljivosti  |
| Opseg pune skale             | 100 µS  |
| Struja supresora             | 50 mA   |

Hromatografski parametri za detektovane anjone prikazani su u tabeli IV-19. Podaci o tačnosti metode (*Recovery, R*) i relativnoj standardnoj devijaciji (*RSD*) površine pikova za obogaćene (*spiked*) uzorke na bazi 5 ponavljanja analize, prikazani su u tabeli IV-20.

**Tabela IV-19.** Hromatografski parametri za detektovane anjone organskih kiselina

| Anjon:               | $t_R$ (min) | $a$<br>(jedinica površine) | $b$ (jedinica<br>površine·L/mg) | $r$    |
|----------------------|-------------|----------------------------|---------------------------------|--------|
| Mlečne<br>kiseline   | 7,42        | $3,0862 \cdot 10^4$        | $1,2432 \cdot 10^4$             | 0,9966 |
| Sirćetne<br>kiseline | 8,11        | $1,7450 \cdot 10^4$        | $0,8564 \cdot 10^4$             | 0,9951 |
| Mravlje<br>kiseline  | 8,54        | $-18,8506 \cdot 10^4$      | $1,9850 \cdot 10^4$             | 0,9940 |
| Glikolne<br>kiseline | 10,12       | $0,185 \cdot 10^4$         | $0,1705 \cdot 10^4$             | 0,9971 |
| Buterne<br>kiseline  | 12,05       | $-1,4236 \cdot 10^4$       | $0,6307 \cdot 10^4$             | 0,9929 |

$t_R$  – retenciono vreme;  
 $a$ ,  $b$  – parametri kalibracione prave  $y=a+bx$  ( $y$ -površina pika u jedinicama površine,  $x$ -koncentracija, mg/L);  
 $r$  – korelacioni faktor



**Tabela IV-20.** Tačnost metode (*Recovery, R*) i relativna standardna devijacija (*RSD*) površina pikova za obogaćene (*spiked*) uzorke (*n=5*)

| Anjon:            | <i>R</i> (%) | <i>RSD</i> (%) |
|-------------------|--------------|----------------|
| Mlečne kiseline   | 105          | 5,2            |
| Sirćetne kiseline | 92           | 4,6            |
| Mravlje kiseline  | 97           | 4,0            |
| Glikolne kiseline | 113          | 6,8            |
| Buterne kiseline  | 90           | 4,4            |

Podaci prikazani u tabeli IV-19 potvrđuju da su kalibracione krive dobijene analizom standardnih rastvora jona, pri radnim uslovima prikazanim u tabeli IV-18, linearne u celom radnom opsegu koncentracija, sa korelacionim faktorom većim od 0,991 za sve analizirane jone. Izračunata vrednost parametra *a* (odsečak na *y* osi) je znatno veća nego što je uobičajeno – očekivano je da prava polazi iz koordinatnog početka ([0, 0]). Ovo odstupanje se može objasniti relativno velikim površinama pikova na hromatogramu.

Izračunate srednje vrednosti koncentracija detektovanih anjona organskih kiselina u uzorcima procesne i otpadne vode pri proizvodnji kartona Umka kolor prikazane su u tabeli IV-21. Podaci se odnose na srednje koncentracije iz pet ponovljenih injektiranja svakog uzorka.

Iz rezultata analize vode prikazanih u tabeli IV-21 može se zaključiti da je primenjena IC metoda sa izabranim radnim parametrima (datim u tabeli IV-18) dala zadovoljavajuće rezultate u pogledu tačnosti, preciznosti i granica određivanja. Naime, svi anjoni organskih kiselina detektovani su u svim uzorcima procesne i otpadne vode, izuzev anjona mravlje i glikolne kiseline koji nisu detektovani u svežoj vodi sa filter stanice.

Dobijene vrednosti koncentracije anjona organskih kiselina u procesnoj i otpadnoj vodi ukazuju na to da su najveće vrednosti zabeležene kod anjona mlečne kiseline (prosečno 224,4 mg/L), a najmanje kod anjona glikolne kiseline (3,87 mg/L). To se može objasniti povećanim brojem i aktivnošću bakterija mlečne kiseline u procesnoj vodi, koje svojim metabolizmom razgrađuju ugljene hidrate iz celuloznih vlakana do mlečne kiseline. Obzirom da se jedan deo upotrebljene procesne vode vraća u upotrebu kroz kružni tok kao sveža voda, razumljivo je da je pri analizi sveže vode sa filter stanice (pozicija 1) od svih ispitivanih organskih anjona, detektovano prisustvo samo anjona mlečne kiseline.



Tabela IV-21. Koncentracije detektovanih anjona organskih kiselina u procesnoj vodi

| Pozicija | Mesto uzorkovanja (Tip vode)    | Koncentracija anjona organskih kiselina, mg/L* |          |         |          |         |                          |
|----------|---------------------------------|--|----------|---------|----------|---------|--------------------------|
|          |                                 | Mlečna   | Sirćetna | Mravlja | Glikolna | Buterna | Ukupne organske kiseline |
| 1.       | Filter stanica (sveža voda)     | 7,4  | < 4,6    | n.d.    | n.d.     | < 4,4   | 7,4                      |
| 2.       | Izliv otpadne vode u recipijent | 450,4  | 395,1    | 8,9     | 7,5      | 352,4   | 1214,3                   |
| 3.       | Natok u former 1                | 195,6  | 187,6    | < 4,0   | < 6,8    | 125,5   | 508,7                    |
| 4.       | Sitova voda iz formera 1        | 180,1  | 169,4    | < 4,0   | < 6,8    | 118,4   | 467,9                    |
| 5.       | Natok u former 3                | 175,2  | 153,5    | < 4,0   | < 6,8    | 95,8    | 424,5                    |
| 6.       | Sitova voda iz formera 3        | 162,2  | 122,7    | < 4,0   | < 6,8    | 92,4    | 377,3                    |
| 7.       | Natok u former 4                | 256,6  | 198,8    | 10,3    | 8,2      | 154,7   | 628,6                    |
| 8.       | Sitova voda iz formera 4        | 245,8  | 187,6    | 8,9     | 7,8      | 148,6   | 598,7                    |
| 9.       | Natok u former 5                | 289,2  | 245,4    | 12,5    | 9,6      | 220,5   | 777,2                    |
| 10.      | Sitova voda iz formera 5        | 278,5  | 223,7    | 10,4    | 8,8      | 199,2   | 720,6                    |
| 11.      | Natok u former 6                | 312,5  | 289,2    | 14,2    | 10,4     | 254,6   | 880,9                    |
| 12.      | Sitova voda iz formera 6        | 298,2  | 275,4    | 12,5    | 9,5      | 236,4   | 832,0                    |
| 13.      | Natok u former 7                | 205,4  | 178,2    | < 4,0   | < 6,8    | 169,9   | 553,5                    |
| 14.      | Sitova voda iz formera 7        | 189,2  | 162,5    | < 4,0   | < 6,8    | 158,4   | 510,1                    |
| 15.      | Natok u former 8                | 186,5  | 165,4    | < 4,0   | < 6,8    | 189,5   | 541,4                    |
| 16.      | Sitova voda iz formera 8        | 157,3  | 145,8    | < 4,0   | < 6,8    | 165,4   | 468,5                    |

\* Nesigurnost merenja za nivo pouzdanosti 95 % iznosi 0,5 mg/L za anjone svih kiselina

Poređenjem sadržaja anjona organskih kiselina u uzorcima vode iz natoka i sitove vode različitih formera, uočava se da su najveće koncentracije zabeležene na formerima 4, 5 i 6. Ovi formeri se koriste za izradu srednjeg sloja kartona, koji je sačinjen od starog papira najniže klase, koga karakterišu veoma kratka vlakna. Usled povećanog sadržaja nevlaknastih materija u tom papiru i raznovrsnih zagađujućih materija, povećava se i sadržaj organskih i neorganskih materija koje čine štetne produkte u vodama kružnog toka pri proizvodnji papira. Stoga je u natoku i sitovoj vodi formera 4, 5 i 6 (na kojima se stvara srednji sloj kartona),



zabeležena najveća koncentracija i organskih i neorganskih anjona koji su ispitivani. Veće koncentracije anjona su zabeležene samo u otpadnoj vodi.

Najveće koncentracije svih anjona organskih kiselina zabeležene su u uzorcima otpadne vode koja se izliva u recipijent (pozicija 2), što je i očekivano. Međutim, srednja vrednost ukupnog sadržaja jona organskih kiselina u uzorcima prečišćene otpadne vode iznosi 1214,3 mg/L, što ne predstavlja pretnju za ispuštanje ovih voda u recipijent. Ukupan sadržaj organskih materija, posredno izražen preko HPK i BPK parametra, ograničen je maksimalno dozvoljenim koncentracijama u efluentu. MDK vrednosti za BPK i HPK parametre definisane su domaćom zakonskom regulativom i Evropskom direktivom o zaštiti životne sredine u celulozno-papirnoj industriji [9, 156, 157].

Ispitivanje ponovljivosti metode (*repeatability*) vršeno je testom baziranim na pet ponovljenih injektiranja svakog analiziranog uzorka vode, pri radnim uslovima definisanim u tabeli IV-18. Podaci o ponovljivosti metode, zasnovani na određivanju relativne standardne devijacije (*RSD*) površine pikova, prikazani su u tabeli IV-22.

**Tabela IV-22.** Statistički podaci i ponovljivost metode (*RSD* vrednosti za površine pikova) ispitivanih anjona u procesnoj i otpadnoj vodi ( $n=5$ )\*

| Anjon kiseline: | Pozicija 1<br>(Filter stanica – sveža voda) |      |       |                   | Pozicija 2<br>(Izliv u recipijent) |       |       |                   | Pozicija 8<br>(Sitova voda sa formera 4) |       |       |                   | Pozicija 12<br>(Sitova voda sa formera 6) |       |       |                   |
|-----------------|---|------|-------|-------------------|------------------------------------|-------|-------|-------------------|--|-------|-------|-------------------|---|-------|-------|-------------------|
|                 | Koncentracija, mg/L                         |      |       | <i>RSD</i> ,<br>% | Koncentracija, mg/L                |       |       | <i>RSD</i> ,<br>% | Koncentracija, mg/L                      |       |       | <i>RSD</i> ,<br>% | Koncentracija, mg/L                       |       |       | <i>RSD</i> ,<br>% |
|                 | min.  | max. | <sr.> |                   | min.                               | max.  | <sr.> |                   | min.                                     | max.  | <sr.> |                   | min.                                      | max.  | <sr.> |                   |
| Mlečna          | 6,85  | 7,70 | 7,4   | 4,4               | 420,7                              | 495,8 | 450,4 | 4,1               | 224,8                                    | 278,5 | 245,8 | 4,6               | 278,4                                     | 312,5 | 298,2 | 3,8               |
| Sirćetna        | -   | -    | -     | -                 | 356,5                              | 436,7 | 395,1 | 3,7               | 175,4                                    | 200,5 | 187,6 | 5,5               | 254,3                                     | 295,2 | 275,4 | 4,7               |
| Mravlja         | n.d.  | n.d. | -     | -                 | 7,6                                | 9,9   | 8,9   | -                 | 7,8                                      | 9,6   | 8,9   | 7,0               | 11,8                                      | 13,0  | 12,5  | 6,9               |
| Glikolna        | n.d.  | n.d. | -     | -                 | 6,7                                | 8,3   | 7,5   | 4,4               | 6,9                                      | 8,7   | 7,8   | 7,5               | 8,9                                       | 10,2  | 9,5   | 7,8               |
| Buterna         | -   | -    | -     | -                 | 324,6                              | 389,5 | 352,4 | 4,9               | 125,7                                    | 170,4 | 148,6 | 8,5               | 218,9                                     | 250,6 | 236,4 | 8,3               |

n.d. – Nije detektovano  
- broj ponavljanja

Podaci u tabeli IV-22 pokazuju da su sve *RSD* vrednosti površina pikova ispitivanih anjona organskih kiselina bile manje od 9 %. Međusobnim poređenjem *RSD* vrednosti za pojedinačne kontrolne pozicije, uočava se da je najveća preciznost merenja (okarakterisana najmanjom *RSD* vrednošću), zabeležena kod uzoraka iz pozicije 2 (otpadna voda na izlivu u recipijent). Ovo se može objasniti činjenicom da otpadnu vodu (koja je prethodno prečišćena na postrojenju za tretman otpadnih voda), karakterišu najveće koncentracije svih analiziranih organskih kiselina (u poređenju sa ostalim kontrolnim pozicijama). Poređenjem *RSD* vrednosti pojedinačnih anjona, može se uočiti da je najveća preciznost od svih detektovanih anjona (tj. najmanja *RSD* vrednost) zabeležena kod anjona



mlečne kiseline (*RSD* 4,6 %). Ova činjenica se može objasniti time što su analizom anjona mlečne kiseline dobijene najveće površine pikova (odnosno najveće koncentracije), pa su greške merenja (izražene preko *RSD* vrednosti) najmanje.

Prikazani rezultati analize procesne i otpadne vode pri proizvodnji papira pokazuju da upotreba *IonPac*<sup>®</sup> *AS14* analitičke kolone pod izokratskim uslovima sa NaOH kao mobilnom fazom i supresijom elektroprovodljivosti obezbeđuje dobro razdvajanje anjona organskih kiselina. Svi detektovani anjoni su eluirali za manje od 13 minuta, a njihovi pikovi su bili jasno razdvojeni. IC metoda sa izabranim radnim parametrima se pokazala kao prikladna i primenljiva metoda za određivanje anjona organskih kiselina u koncentracionom opsegu od 25,0 do 500,0 mg/L. Za analizu je vršeno direktno injektiranje uzoraka, bez prethodnog koncentrisanja, što ukazuje na to da se ovako koncipiran hromatografski sistem može koristiti u rutinskoj analizi procesnih i otpadnih voda pri proizvodnji papira. Direktno injektiranje ne zahteva komplikovanu tehniku pretkoncentrisanja uzoraka, pa stoga predstavlja jednostavnu i pouzdanu metodu analize jona.

Iz praktičnih iskustava sličnih fabrika papira, jasno je da bi dalje zatvaranje krugotoka voda, sa povećanjem stepena recirkulacije, kao i veća upotreba recikliranih vlakana umesto celuloze kao sirovine, izazvalo povećanje sadržaja štetnih jona u vodama kružnog toka, što bi se moralo kontrolisati [171]. Organske kiseline koje su detektovane u procesnoj i otpadnoj vodi papirne industrije, predstavljaju produkte metabolizma mikrobiološke populacije u zatvorenom kružnom toku voda. Što je veći stepen zatvorenosti krugotoka voda, temperatura u sistemu je veća, što pogoduje razvoju mikroorganizama i uslovljava povećanu koncentraciju organskih kiselina u procesnoj i otpadnoj vodi. To dalje dovodi do pojave korozije, bioloških naslaga i zapušavanja opreme, što zajedno utiče na smanjenje efikasnosti proizvodnje.

### **2.3. ANALIZA JONSKIH VRSTA U OTPADNOJ VODI PRI PROMENI PROIZVODNOG PROGRAMA**

U ovom poglavlju prikazani su rezultati analize jonskih vrsta (anjona neorganskih soli i organskih kiselina) u otpadnoj vodi fabrike kartona metodom jonske hromatografije, koja je prethodno razvijena i verifikovana kao pogodna i primenljiva metoda. Analiza otpadnih voda vršena je tokom rada fabrike kartona Umka, pri različitim proizvodnim programima (različiti tipovi kartona promenljive gramature).

Karton se u fabrici Umka proizvodi u četiri osnovna tipa, koji se razlikuju po broju slojeva, sirovinskom sastavu slojeva, kao i po broju premaza na površini. Gramatura svih kartona se kreće od 230 do 550 g/m<sup>2</sup>. Proizvodni program fabrike kartona Umka, sa strukturom različitih tipova kartona prikazan je na slici III-2. Karakteristike četiri osnovna tipa kartona prikazane su u tabeli IV-23.



**Tabela IV-23.** Karakteristike osnovnih tipova kartona u fabrici kartona Umka [147]

| Tip kartona          | Sirovina za osnovni sloj              | Premaz    | Opseg gramatura, g/m <sup>2</sup> |
|----------------------|---------------------------------------|-----------|-----------------------------------|
| UMKA grej (tip B)    | Stari papir (nesortirani)             | Bez       | 230-550                           |
| UMKA pak (tip C)     | Stari papir (sortirani i nesortirani) | Dva sloja | 230-550                           |
| UMKA kolor (tip A)   | Stari papir (sortirani i nesortirani) | Tri sloja | 230-500                           |
| UMKA special (tip D) | Stari papir (sortirani i nesortirani) | Tri sloja | 230-400                           |

Proizvodnja papira i kartona iziskuje potrošnju sveže vode i do 60 m<sup>3</sup>/t. Pri proizvodnji nastaje gotovo isto toliko otpadnih voda, koje sadrže raznovrsne zagađujuće materije prisutne u koncentracijama koje iziskuju prečišćavanje [38, 172]. Zapremina nastalih otpadnih voda i stepen njihovog zagađenja zavise od tehnologije proizvodnje papira, prirode i čistoće sirovina koje se koriste, upotrebe hemijskih aditiva, stepena recirkulacije procesne vode i efikasnosti ponovne upotrebe iskorišćene vode [173].

Otpadna voda je uzorkovana na ulazu u postrojenje za prečišćavanje otpadnih voda (POV) i nakon prečišćavanja. Pozicije su označene na slici IV-18 brojevima 2\* (sirova otpadna voda pre POV) i 2 (prečišćena voda nakon POV). Analiza anjona je vršena u cilju utvrđivanja zavisnosti između sadržaja jonskih vrsta u otpadnoj vodi sa jedne strane i tipa i gramature kartona koji se proizvodi sa druge strane.

Metodom jonske hromatografije, sa hromatografskim parametrima prikazanim u tabeli IV-1, izvršena je detekcija i kvantifikacija anjona neorganskih soli i organskih kiselina u uzorcima otpadne vode pre i posle prečišćavanja (pozicije 2\* i 2 na slici IV-18). Rezultati hromatografske analize izraženi kroz srednje vrednosti koncentracija pojedinačnih jona za četiri osnovna tipa kartona i 30 uzoraka vode za svaki tip kartona, prikazani su u tabeli IV-24.

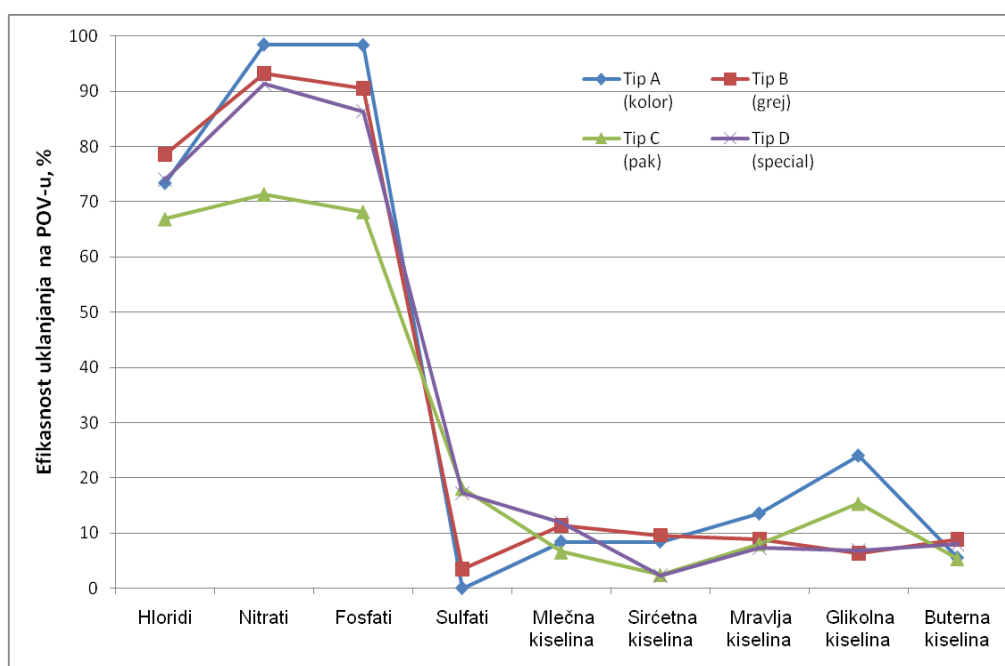
**Tabela IV-24.** Srednje koncentracije analiziranih anjona u sirovoj i prečišćenoj vodi iz proizvodnje različitih tipova kartona i efikasnost prečišćavanja na POV

|     | Anjon                         | Sirova otpadna voda (pozicija 2*) |              |             |                 | Prečišćena voda (pozicija 2) |              |             |                 | Efikasnost uklanjanja anjona na POV, % |              |             |                 |
|-----|-------------------------------|-----------------------------------|--------------|-------------|-----------------|------------------------------|--------------|-------------|-----------------|--|--------------|-------------|-----------------|
|     |                               | Tip A (kolor)                     | Tip B (grej) | Tip C (pak) | Tip D (special) | Tip A (kolor)                | Tip B (grej) | Tip C (pak) | Tip D (special) | Tip A (kolor)                          | Tip B (grej) | Tip C (pak) | Tip D (special) |
| 1.  | Cl <sup>-</sup>               | 36,8                              | 120,5        | 59,8        | 39,2            | 9,8                          | 25,8         | 19,8        | 10,2            | 73,4                                   | 78,6         | 66,9        | 74,0            |
| 2.  | NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>  | 18,9                              | 45,8         | 40,9        | 20,9            | <0,28                        | 3,1          | 11,7        | 1,8             | >98,5                                  | 93,2         | 71,4        | 91,4            |
| 3.  | PO <sub>4</sub> <sup>3-</sup> | 22,1                              | 58,2         | 44,6        | 24,3            | <0,35                        | 5,5          | 14,2        | 3,3             | >98,4                                  | 90,5         | 68,2        | 86,4            |
| 4.  | SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> | 51,4                              | 205,4        | 100,7       | 56,4            | 58,6                         | 198,2        | 82,5        | 46,7            | -                                      | 3,5          | 18,1        | 17,2            |
| 5.  | Mlečne kiseline               | 489,2                             | 485,4        | 465,8       | 479,5           | 448,2                        | 430,2        | 434,9       | 422,5           | 8,4                                    | 11,4         | 6,6         | 11,9            |
| 6.  | Sirćetne kiseline             | 425,9                             | 456,2        | 408,5       | 416,0           | 390,3                        | 412,6        | 398,1       | 406,4           | 8,4                                    | 9,6          | 2,5         | 2,3             |
| 7.  | Mravlje kiseline              | 15,6                              | 30,2         | 17,2        | 13,7            | 13,5                         | 27,5         | 15,8        | 12,7            | 13,5                                   | 8,9          | 8,1         | 7,3             |
| 8.  | Glikolne kiseline             | 10,4                              | 15,8         | 13,6        | 11,6            | 7,9                          | 14,8         | 11,5        | 10,8            | 24,0                                   | 6,3          | 15,4        | 6,9             |
| 9.  | Buterne kiseline              | 369,7                             | 412,5        | 369,5       | 375,8           | 349,4                        | 375,9        | 349,5       | 345,9           | 5,5                                    | 8,9          | 5,4         | 8,0             |
| 10. | Ukupni anjoni                 | 1440,0                            | 1830,0       | 1520,6      | 1437,4          | 1277,7                       | 1493,6       | 1338,0      | 1260,3          | 11,3                                   | 23,4         | 12,0        | 12,3            |



Podaci u tabeli IV-24 ukazuju na to da su od anjona neorganskih soli u otpadnim vodama najzastupljeniji sulfat-joni, dok su najmanje koncentracije zabeležene kod nitrat-jona. Ovo se delom može objasniti time što se tokom proizvodnog procesa u sistem dodaje aluminijum-sulfat kao pomoćno sredstvo za povezivanje vlakana, ali i kao koagulant u fizičko-hemijskom prečišćavanju vode. Otuda proizilaze i relativno velike vrednosti koncentracija sulfat-jona u prečišćenoj vodi, koje su u slučaju kartona tipa A čak i veće nego u sirovoj otpadnoj vodi. Stoga je i efikasnost uklanjanja sulfat-jona na POV izuzetno niska u poređenju sa ostalim neorganskim anjonima (od 3,5 do 18,1 %). Mali sadržaj nitrat- i fosfat- jona u sirovoj otpadnoj vodi (do 45,8 mg/L odnosno do 58,2 mg/L) može biti posledica intenzivne mikrobiološke aktivnosti u polu-otvorenom sistemu kruženja vode (kakav je u Umci), tj. u procesima razgradnje organske materije. Iz tabele IV-24 se takođe može uočiti da samo u dva slučaja nije određen anjon koji je analiziran, jer je njegova koncentracija bila ispod granica određivanja. To se manifestovalo kod analize vode pri proizvodnji kartona tipa A, kada u prečišćenoj vodi nisu određeni ni nitrat- ni fosfat- jon [174].

U pogledu efikasnosti prečišćavanja na POV, tj. efikasnosti uklanjanja pojedinačnih anjona tokom prečišćavanja, može se uočiti da je efikasnost uklanjanja anjona neorganskih soli (hlorid-, fosfat- i nitrat-jona) bila za sve vrste kartona preko 65 % (u rasponu od 66,9 % do 98,5 %), osim za sulfat-jon, što je u prethodnom tekstu objašnjeno. Efikasnost uklanjanja organskih kiselina bila je znatno niža i kretala se u rasponu od 2,3 do 24 %, što je sasvim zadovoljavajuća efikasnost ako se ima u vidu da je prečišćavanje fizičko-hemijsko, te nije prevashodno namenjeno uklanjanju organskih materija. Efikasnost uklanjanja pojedinačnih anjona na POV za četiri tipa kartona koji se proizvodi u fabrici Umka prikazan je na slici IV-20.



**Slika IV-20.** Efikasnost uklanjanja anjona na postrojenju za tretman otpadnih voda za četiri tipa kartona





Ispitivanje ponovljivosti metode (*repeatability*) vršeno je testom baziranim na pet ponovljenih injektiranja nekoliko analiziranih uzoraka vode, tokom proizvodnje kartona tipa A (Umka kolor), gramature 400 g/m<sup>2</sup>. Radni uslovi za hromatografsku analizu su definisani u tabeli IV-1. Podaci o ponovljivosti metode, zasnovani na određivanju relativne standardne devijacije (*RSD*) površine pikova, prikazani su u tabeli IV-25.

**Tabela IV-25.** Statistički podaci i ponovljivost metode (*RSD* vrednosti za površine pikova) ispitivanih anjona u otpadnoj vodi ( $n=5$ )\*

| Anjon:                        | Pozicija 2*<br>(Sirova otpadna voda na ulazu u POV) |       |       |                   | Pozicija 2<br>(Prečišćena voda – Izliv u recipijent) |        |        |                   |
|-------------------------------|---|-------|-------|-------------------|--|--------|--------|-------------------|
|                               | Koncentracija, mg/L                                 |       |       | <i>RSD</i> ,<br>% | Koncentracija, mg/L                                  |        |        | <i>RSD</i> ,<br>% |
|                               | min.  | max.  | <sr.> |                   | min.   | max.   | <sr.>  |                   |
| Cl <sup>-</sup>               | 32,5  | 39,6  | 36,8  | 5,4               | 9,0  | 10,5   | 9,8    | 4,8               |
| NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>  | 17,4  | 20,1  | 18,9  | 4,9               | < 0,28   | < 0,28 | < 0,28 | -                 |
| PO <sub>4</sub> <sup>3-</sup> | 19,8  | 23,9  | 22,1  | 3,9               | < 0,35   | < 0,35 | < 0,35 | -                 |
| SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> | 48,9  | 52,8  | 51,4  | 4,3               | 54,2   | 63,5   | 58,6   | 4,1               |
| Mlečne kiseline               | 478,2   | 512,3 | 489,2 | 6,1               | 425,2  | 485,8  | 448,2  | 5,7               |
| Sirćetne kiseline             | 398,5   | 440,2 | 425,9 | 7,7               | 352,4  | 429,7  | 390,3  | 6,6               |
| Mravlje kiseline              | 13,4  | 16,7  | 15,6  | 8,4               | 10,6   | 16,9   | 13,5   | 7,9               |
| Glikolne kiseline             | 8,8   | 12,5  | 10,4  | 4,4               | 6,7  | 8,3    | 7,9    | 4,3               |
| Buterne kiseline              | 351,2   | 398,4 | 369,7 | 4,9               | 329,1  | 392,5  | 349,4  | 4,8               |

\* - broj ponavljanja injektiranja

Podaci u tabeli IV-25 pokazuju da su sve *RSD* vrednosti površina pikova ispitivanih anjona neorganskih soli i organskih kiselina bile manje od 8,5 %. Međusobnim poređenjem *RSD* vrednosti za dve analizirane kontrolne pozicije (2\* i 2), uočava se da je veća preciznost merenja (okarakterisana manjim *RSD* vrednostima), zabeležena kod uzoraka iz pozicije 2 (otpadna voda na izlivu u recipijent). Ovo se može objasniti činjenicom da otpadnu vodu (koja je prethodno prečišćena na postrojenju za tretman otpadnih voda), karakterišu najmanje ukupne koncentracije svih prisutnih jona koji mogu ometati analizu ciljanih anjona. Poređenjem *RSD* vrednosti pojedinačnih anjona, može se uočiti da je veća ponovljivost zabeležena kod anjona neorganskih soli (*RSD* vrednosti površine pikova od 3,9 do 5,4 %) nego kod anjona organskih kiselina (*RSD* vrednosti površine pikova od 4,4 do 8,4 %). Najveća ponovljivost IC metode (tj. najmanja *RSD* vrednost površine pika) zabeležena je kod fosfat- jona (3,9 %), dok je najveća vrednost *RSD* površine pika zabeležena kod mravlje kiseline (8,4 %).



### 3. SVEOBUHVAATNA DISKUSIJA REZULTATA

#### 3.1. RAZVOJ METODE JONSKE HROMATOGRAFIJE

U uvodnim ispitivanjima razvijena je i verifikovana metoda supresivne jonske hromatografije za određivanje neorganskih i organskih anjona u procesnoj vodi pri proizvodnji papira. Ispitivani su neorganski anjoni ( $\text{Cl}^-$ ,  $\text{NO}_3^-$ ,  $\text{PO}_4^{3-}$  i  $\text{SO}_4^{2-}$ ) i anjoni organskih kiselina (mravlje, mlečne, sirćetne, buterne i glikolne). Za neorganske anjone je korišćena *IonPac<sup>®</sup>-AS14* separaciona kolona u izokratskim uslovima sa karbonatnim eluentom  $\text{Na}_2\text{CO}_3/\text{NaHCO}_3$ , samo-regenerišućim anjonskim supresorom (ASRS) i određivanjem metodom supresije provodljivosti. Za anjone organskih kiselina korišćen je isti hromatografski sistem, ali sa hidroksidnim eluentom (NaOH). Metoda supresivne IC metode je primenjena za efikasnu separaciju i kvantifikaciju anjona pod izokratskim uslovima brzine protoka eluenta (konstantan sastav mobilne faze). Trebalo je ispitati da li ovako koncipiran hromatografski sistem predstavlja pouzdanu IC metodu za razdvajanje anjona u procesnim i otpadnim vodama papirne industrije.

##### 3.1.1. Analiza anjona neorganskih soli

Za utvrđivanje linerarnosti IC metode za određivanje anjona neorganskih soli analizirano je jedanaest standardnih rastvora anjona neorganskih soli različitih koncentracija u opsegu 1,00 – 300,0 mg/L. Snimanje hromatograma vršeno je sa po pet ponavljanja svake koncentracije ispitivanog jona. Sve kalibracione krive anjona pokazale su dobre linearne korelacije ( $r > 0,993$ ;  $n = 5$ ). Najveća vrednost korelacionog faktora (0,9983) zabeležena je kod ispitivanja hlorid-jona, dok je najlošija linearna korelacija zabeležena kod fosfat-jona ( $r = 0,9934$ ).

Ispitivanja produktivnosti i tačnosti metode (eng. *Recovery*) izvršena su na osnovu izračunavanja relativne standardne devijacije (*RSD*) retencionih vremena i površina pikova za pet ponavljanja analize svakog pojedinačnog anjonskog standard koji sadrži jone:  $\text{F}^-$ ,  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{NO}_3^-$ ,  $\text{PO}_4^{3-}$  i  $\text{SO}_4^{2-}$  u opsegu koncentracija od 1,00 do 300,0 mg/L. Statistička obrada rezultata određivanja koncentracije jona urađena je izračunavanjem relativne standardne devijacije (*RSD*), koja je za analizirane anjone bila manja od 0,7 % za retencionna vremena, odnosno manja od 8 % za površine pikova.



### 3.1.2. Analiza anjona organskih kiselina

Za utvrđivanje linerarnosti IC metode analizirano je deset različitih koncentracija standarda anjona organskih kiselina u opsegu 25,0 – 500,0 mg/L. Snimanje hromatograma vršeno je sa po pet ponavljanja svake koncentracije ispitivanih anjona organskih kiselina. Sve kalibracione krive anjona pokazale su dobre linearne korelacije ( $r > 0,993$ ;  $n = 5$ ). Najveća vrednost korelacionog faktora ( $r = 0,9971$ ) zabeležena je kod ispitivanja jona glikolne kiseline, dok je najlošija linearna korelacija zabeležena kod jona buterne kiseline ( $r = 0,9929$ ).

Ispitivanja produktivnosti i tačnosti metode (eng. *Recovery*) izvršena su na osnovu izračunavanja relativne standardne devijacije (*RSD*) retencionih vremena i površina pikova za pet ponavljanja analize svakog pojedinačnog anjonskog standarda koji sadrži jone mlečne, sirćetne, mravlje, glikolne i buterne kiseline u opsegu koncentracija od 25,0 do 500,0 mg/L. Statistička obrada rezultata određivanja koncentracije jona urađena je izračunavanjem relativne standardne devijacije (*RSD*), koja je za anaizirane anjone bila manja od 0,8 % za retencionna vremena, odnosno manja od 9 % za površine pikova.

### 3.1.3. Granice određivanja

Granice određivanja za sve hromatografske analize i sve analizirane jone izračunate su primenom *3σ metoda* [104, 164, 175]. Za proveru tačnosti metode, izvršeno je pet ponavljanja injektiranja anjonskog standarda najniže koncentracije (1,00 mg/L za anjone neorganskih soli i 25,0 mg/L za anjone organskih kiselina). Utvrđene su minimalne granice određivanja za analizirane anjone u *Milli Q* vodi, koje su iznosile od 0,17 do 0,36 mg/L za anjone neorganskih soli, odnosno od 5,38 do 10,14 mg/L za anjone organskih kiselina.

### 3.1.4. Verifikacija IC metode

Razvoj adekvatne analitičke metode za kontrolu kvaliteta vode u proizvodnji papira zasniva se na potrebi dobijanja analitičkih rezultata poznatog kvaliteta, što znači poznate tačnosti (eng. *Accuracy*) i sa poznatom vrednošću nepouzdanosti (eng. *Uncertainty*) za izračunate vrednosti dobijene analizom.

Korišćenjem separacione kolone *IonPac*<sup>®</sup>-AS14, radnog eluenta koji sadrži 4,0 mM Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> i 1,0 mM NaHCO<sub>3</sub> (u odnosu 1:1) i primenom detekcije supresije konduktivnosti dobijena je jednostavna, ekonomična, brza, precizna i osetljiva tehnika za određivanje anjona neorganskih soli (Cl<sup>-</sup>, NO<sub>3</sub><sup>-</sup>, PO<sub>4</sub><sup>3-</sup> i SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>). Linearost metode bila je zadovoljavajuća u okviru radnog opsega koncentracija od 25,0 do 500,0 mg/L ( $r > 0,99$ ,  $n = 5$ ). Utvrđene su minimalne granice određivanja za analizirane anjone u *Milli Q* vodi, koje su iznosile od 0,17 mg/L za fluorid-jon do 0,36 mg/L za sulfat-jon.



Uspešnost metode u određivanju koncentracije anjona neorganskih soli procenjavana je preko statističkih parametara. Relativna standardna odstupanja retencionih vremena za analizirane anjone neorganskih soli izdvojene na karbonat/bikarbonat-selektivnoj koloni bila su manja od 0,7 %. Produktivnost (tačnost) navedene metode primenjene u analizi jona neorganskih kiselina u opsegu koncentracija 1,00–300,0 mg/L bila je u opsegu od 70 do 120 %, što ukazuje na zadovoljavajući nivo tačnosti i produktivnosti metode.

Korišćenjem separacione kolone *IonPac*<sup>®</sup>-AS14, radnog eluenta koji sadrži 0,5 mM NaOH i primenom detekcije supresije konduktivnosti dobijena je jednostavna, ekonomična, brza, precizna i relativno osetljiva tehnika za određivanje anjona organskih kiselina. Linearnost metode bila je zadovoljavajuća u okviru radnog opsega koncentracija od 25,0 do 500,0 mg/L ( $r > 0,99$ ,  $n=5$ ). Utvrđene su minimalne granice određivanja za analizirane organske anjone u *Milli Q* vodi, koje su se kretale od 5,38 mg/L za anjon mlečne kiseline do 10,14 mg/L za anjon buterne kiseline.

Uspešnost metode procenjavana je preko statističkih parametara. Relativna standardna odstupanja retencionih vremena za analizirane anjone organskih kiselina izdvojene na hidroksid-selektivnoj koloni bila su manja od 0,8 %. Produktivnost (tačnost) navedene metode primenjene u analizi anjona organskih kiselina u opsegu koncentracija 25,0–500,0 mg/L bila je u opsegu od 80 do 120 %, što ukazuje na zadovoljavajući nivo tačnosti i produktivnosti metode.

Ovako razvijena metoda jonske hromatografije, korišćena je kao pogodno analitičko sredstvo za kontrolu anjona korozije (posebno hlorid- i sulfat- jona) i drugih neorganskih i organskih jonskih vrsta koje utiču na pojavu muljnih naslaga, neprijatnog mirisa u procesnoj i otpadnoj vodi pri proizvodnji papira.



## 3.2. ANALIZA UZORAKA VODE IZ FABRIKE KARTONA IC METODOM

Najvažniji neorganski anjoni ( $\text{Cl}^-$ ,  $\text{NO}_3^-$ ,  $\text{PO}_4^{3-}$  i  $\text{SO}_4^{2-}$ ) i anjoni organskih kiselina (mravlje, mlečne, sirćetne, buterne i glikolne) kvantitativno su određeni u uzorcima sveže i procesne vode sistema za proizvodnju kartona. Na izabranom proizvodnom sistemu markirane su ključne pozicije, tzv. kontrolno-analitička mesta na kojima su uzorkovani, analizirani i praćeni parametri kvaliteta vode.

### 3.2.1. Analiza anjona neorganskih soli

Detekcija i kvantifikacija neorganskih anjona u vodama papirne industrije uspešno je izvedena metodom supresivne jonske hromatografije, korišćenjem anjon-izmenjivačke separacione kolone, rastvora  $\text{Na}_2\text{CO}_3/\text{NaHCO}_3$  kao eluenta i uređaja za supresiju elektroprovodljivosti. Najvažniji anjoni neorganskih soli, koji su obično prisutni u vodama kružnog toka pri proizvodnji papira ( $\text{Cl}^-$ ,  $\text{NO}_3^-$ ,  $\text{SO}_4^{2-}$  i  $\text{PO}_4^{3-}$ ), efikasno su razdvojeni i kvantitativno određeni. Međutim, neki anjoni ( $\text{Br}^-$ ,  $\text{NO}_2^-$  i  $\text{F}^-$ ) nisu mogli biti detektovani zbog prisustva u niskim koncentracijama (ispod 0,01 mg/L), što ostaje kao problem za rešavanje u budućim istraživanjima. Ukupni sadržaj detektovanih neorganskih anjona (izuzev uzoraka sa pozicije 16 – natok na former 8) bio je ispod 0,1 g/L, što predstavlja kritičnu vrednost za pokretanje operativnih problema u proizvodnji papira. Najveće koncentracije anjona su zabeležene kod sulfat-jona, koji predstavlja najznačajniji anjon koji prouzrokuje koroziju procesne opreme.

Floridi i sulfati su detektovani u svim uzorcima vode, na svim kontrolnim pozicijama proizvodnog sistema. Poređenjem koncentracija  $\text{Cl}^-$  i  $\text{SO}_4^{2-}$  jona u svežoj i otpadnoj vodi, ne uočava se bitnija razlika. To ukazuje na činjenicu da se veći deo dodatih hemikalija taloži na situ zajedno sa vlaknima i zadržava u papiru, što dalje ukazuje na visoku efikasnost retezije vlakana. Poređenjem sadržaja  $\text{Cl}^-$  i  $\text{SO}_4^{2-}$  jona u uzorcima iz natoka različitih formera, uočava se da su najveće koncentracije jona zabeležene na formerima 4, 5, 6 (i 8 za sulfate). Ovi formeri se koriste za izradu srednjeg sloja kartona, izuzev formera 8 koji se koristi za gornji sloj. Srednji sloj kartona je sačinjen od starog papira najniže klase, koga karakterišu veoma kratka vlakna. Na formerima na kojima se stvara srednji sloj, retenzija nije toliko intenzivna, što zahteva dodavanje retencionih sredstava [78]. Ovo je jedan od razloga za povećanu koncentraciju rastvorenih  $\text{Cl}^-$  i  $\text{SO}_4^{2-}$  jona u sitovoj vodi karton mašine na formerima 4, 5, 6 (i 8 za sulfate).

Nitrati su detektovani na 7 od 16 kontrolnih pozicija, a fosfati na 9 od 16 kontrolnih pozicija. Izmerene koncentracije nitrat-jona su bile ispod 3,85 mg/L, dok su koncentracije fosfat-jona bile ispod 8,46 mg/L. Rezultati ukazuju na to da ni  $\text{NO}_3^-$  ni  $\text{PO}_4^{3-}$  anjoni nisu detektovani u uzorcima vode sa kontrolne pozicije br. 2 (izliv otpadne vode u recipijent). Naime, prisustvo  $\text{NO}_3^-$  i  $\text{PO}_4^{3-}$  jona u većim koncentracijama, može prouzrokovati povećanje sadržaja ukupnog azota,



odnosno fosfora u otpadnoj vodi. Zbog štetnog dejstva koje azot i fosfor imaju u vodi recipijenta i uticaja na pojavu eutrofikacije, maksimalno dozvoljene koncentracije njihovih jedinjenja u efluentu su ograničene domaćom zakonskom regulativom i Evropskom direktivom o zaštiti životne sredine u celulozno-papirnoj industriji [9, 156, 157].

### 3.2.2. Analiza anjona organskih kiselina

Primenjena IC metoda supresivne jonske hromatografije sa korišćenjem anjon-izmenjivačke separacione kolone, rastvora NaOH kao eluenta i uređaja za supresiju elektroprovodljivosti, dala je zadovoljavajuće rezultate u pogledu tačnosti, preciznost i granica određivanja anjona organskih kiselina. Naime, svi anjoni organskih kiselina detektovani su u svim uzorcima procesne i otpadne vode, izuzev anjona mravlje i glikolne kiseline koji nisu detektovani u svežoj vodi sa filter stanice.

Dobijene vrednosti koncentracije anjona u procesnoj i otpadnoj vodi ukazuju na to da su najveće vrednosti zabeležene kod anjona mlečne kiseline (prosečno 224,4 mg/L), a najmanje kod anjona glikolne kiseline (3,87 mg/L). To se može objasniti povećanim brojem i aktivnošću bakterija mlečne kiseline u procesnoj vodi, koje svojim metabolizmom razgrađuju ugljene hidrate iz celuloznih vlakana do mlečne kiseline. Obzirom da se jedan deo upotrebene procesne vode vraća u upotrebu kroz kružni tok kao sveža voda, razumljivo je da je pri analizi sveže vode sa filter stanice, od svih ispitivanih organskih anjona, detektovano prisustvo samo anjona mlečne kiseline.

Poređenjem sadržaja anjona organskih kiselina u uzorcima vode iz natoka i sitove vode različitih formera, uočava se da su najveće koncentracije zabeležene na formerima koji se koriste za izradu srednjeg sloja kartona, koji je sačinjen od starog papira najniže klase, koga karakterišu veoma kratka vlakna. Usled povećanog sadržaja nevlaknastih materija u tom papiru i raznovrsnih zagađujućih materija, povećava se i sadržaj organskih i neorganskih materija koje čine štetne produkte u vodama kružnog toka pri proizvodnji papira. Stoga je u natoku i sitovoj vodi formera 4, 5 i 6 (na kojima se stvara srednji sloj kartona), zabeležena najveća koncentracija i organskih i neorganskih anjona koji su ispitivani. Veće koncentracije anjona su zabeležene samo u otpadnoj vodi.

Najveće koncentracije svih anjona organskih kiselina zabeležene su u uzorcima otpadne vode koja se izliva u recipijent (pozicija 2), što je i očekivano. Međutim, srednja vrednost ukupnog sadržaja jona organskih kiselina u uzorcima prečišćene otpadne vode iznosi 1214,3 mg/L, što ne predstavlja pretnju za ispuštanje ovih voda u recipijent. Ukupan sadržaj organskih materija, posredno izražen preko HPK i BPK parametra, ograničen je maksimalno dozvoljenim koncentracijama u efluentu. MDK vrednosti za BPK i HPK parametre definisane su domaćom zakonskom regulativom i Evropskom direktivom o zaštiti životne sredine u celulozno-papirnoj industriji [9, 156, 157].



Svako progresivno zatvaranje krugotoka vode sa povećanjem stepena recirkulacije, kao i intenzivirana upotreba recikliranih vlakana kao sirovine, utiče i na povećanje koncentracije štetnih jona u vodama papirne industrije. Detekcija prisustva i određivanje sadržaja ovih jona metodom jonske hromatografije treba da postane sastavni deo savremenog sistema za proizvodnju papira, sa ciljem sprečavanja operativnih problema, povećanja efikasnosti proizvodnje i unapređenja kvaliteta proizvoda.

### **3.2.3. Analiza jonskih vrsta u otpadnoj vodi pri promeni proizvodnog programa**

Metodom jonske hromatografije, sa hromatografskim parametrima koji su definisani pri razvoju IC metode, izvršena je detekcija i kvantifikacija anjona neorganskih soli i organskih kiselina u uzorcima otpadne vode pre i posle prečišćavanja za različite tipove kartona koji se proizvode. Rezultati hromatografske analize su izraženi kroz srednje vrednosti koncentracija pojedinačnih jona za četiri osnovna tipa kartona i 30 uzoraka vode za svaki tip kartona.

Od anjona neorganskih soli u otpadnim vodama najzastupljeniji su sulfat-joni, dok su najmanje koncentracije zabeležene kod nitrat-jona. Ovo se delom može objasniti time što se tokom proizvodnog procesa u sistem dodaje

aluminijum-sulfat kao pomoćno sredstvo za povezivanje vlakana, ali i kao koagulant u fizičko-hemijskom prečišćavanju vode. Stoga je i efikasnost uklanjanja sulfat-jona na POV izuzetno niska u poređenju sa ostalim neorganskim anjonima (od 3,5 do 18,1 %). Mali sadržaj nitrat- i fosfat- jona u sirovoj otpadnoj vodi (do 45,8 mg/L odnosno do 58,2 mg/L) može biti posledica intenzivne mikrobiološke aktivnosti u polu-otvorenom sistemu kruženja vode (kakav je u fabrici Umka), tj. u procesima razgradnje organske materije.

Samo u dva slučaja nije detektovan anjon koji je analiziran, jer je njegova koncentracija bila ispod granica određivanja. To se manifestovalo kod analize vode pri proizvodnji kartona tipa A, kada u prečišćenoj vodi nisu detektovani ni nitrat- ni fosfat- jon.

U pogledu efikasnosti prečišćavanja na POV, tj. efikasnosti uklanjanja pojedinačnih anjona tokom prečišćavanja, uočeno je da je efikasnost uklanjanja anjona neorganskih soli (hlorid-, fosfat- i nitrat-jona) bila za sve vrste kartona preko 65 % (u rasponu od 66,9 % do 98,5 %), osim za sulfat-jon. Efikasnost uklanjanja organskih kiselina bila je znatno niža i kretala se u rasponu od 2,3 do 24 %, što je sasvim zadovoljavajuća efikasnost ako se ima u vidu da je prečišćavanje fizičko-hemijsko, te nije prevashodno namenjeno uklanjanju organskih materija.



Cilj izrade ove doktorske disertacije bio je razrada i utvrđivanje optimalnog hromatografskog postupka za analizu i određivanje sadržaja jonskih vrsta u procesnoj i otpadnoj vodi pri proizvodnji papira. Za detekciju i određivanje sadržaja neorganskih soli i organskih kiselina u cilju kontrole kvaliteta procesne i otpadne vode u fabrici kartona, razvijena je i verifikovana IC metoda. Kao reprezentativan model izabrana je fabrika kartona Umka, u kojoj je vršeno uzorkovanje vode na različitim kontrolnim pozicijama i pri različitim proizvodnim uslovima.

Sistematsko praćenje kvaliteta vode predstavlja prioritetan zadatak u rešavanju operativnih problema vezanih za povećanje stepena zagađenosti procesne vode unutar proizvodnog sistema. Analiza vode i kontrola njenog kvaliteta predstavljaju polaznu osnovu za sprovođenje tehničko-tehnoloških mera racionalizacije potrošnje vode i povećanja efikasnosti proizvodnje. Upravo je zato kontrola kvaliteta vode u papirnoj industriji važan zadatak analitičke hemije koji se može ostvariti primenom njenih savremenih metoda.

Rezultati istraživanja obuhvataju rezultate eksperimentalnih merenja dobijenih primenom savremenih hromatografskih, elektroanalitičkih i fizičkih metoda i rezultate merenja koji se redovno vrše u fabrici, kao i rezultate merenja prezentovanih u stručnim i naučnim radovima za slična postrojenja. Analizom ovih rezultata i njihovim povezivanjem sa specifičnostima proizvodnog sistema u fabrici kartona Umka, dolazi se do sledećih opštih zaključaka:

- kvalitet procesne i otpadne vode u fabrici kartona Umka je relativno postojan;
- potrošnja vode i kvalitet procesne i otpadne vode u fabrici moraju se pratiti najsavremenijim fizičko-hemijskim metodama;
- neophodno je kontinualno praćenje kvaliteta voda, merenjem standardnih parametara (pH vrednost, elektroprovodljivost, sadržaj rastvorenog kiseonika), koji se određuju primenom elektroanalitičkih metoda koje omogućuju formiranje informacionog i monitoring sistema kvaliteta;
- kvalitet vode u delimično ili potpuno zatvorenom krugotoku vode mora se pratiti detekcijom i kvantifikacijom specifičnih parametara kvaliteta vode kao što su anjoni neorganskih soli i organskih kiselina.

Budući da su razvoj i unapređenje tehnološkog postupka u savremenoj proizvodnji kartona zasnovani na racionalizaciji potrošnje vode i postepenom zatvaranju krugotoka vode, poseban zadatak analitičke hemije predstavlja koncipiranje adekvatne fizičko-hemijske kontrole procesne vode kao bitnog procesnog parametra, koja treba da omogući praćenje i predviđanje operativnih problema u radu postrojenja [171, 172, 174].





Na osnovu detaljne analize potrošnje i kvaliteta vode pri proizvodnji kartona, kao i na osnovu sprovedenih analiza vode IC metodom, zaključeno je sledeće:

- sadržaj specifičnih jonskih vrsta (anjona neorganskih i organskih kiselina) u procesnoj vodi predstavlja obavezni parametar za karakterizaciju višekratno reciklirane vode pri proizvodnji kartona;
- najpogodnija analitička metoda za određivanje anjona neorganskih i organskih kiselina i određivanje njihovog sadržaja u procesnoj i otpadnoj vodi pri proizvodnji papira, bila je metoda jonske hromatografije (IC), koja je detaljno istražena u ovom radu;
- razvijena i verifikovana IC metoda omogućila je identifikaciju i određivanje sadržaja ispitivanih anjona neorganskih i organskih kiselina u procesnoj i otpadnoj vodi pri proizvodnji kartona;
- kvalitativnom IC analizom uzoraka vode sa različitih pozicija u proizvodnom sistemu i pri različitim uslovima u proizvodnji, na osnovu retencionog vremena zadržavanja u koloni, dokazano je prisustvo anjona neorganskih kiselina ( $\text{Cl}^-$ ,  $\text{NO}_3^-$ ,  $\text{SO}_4^{2-}$  i  $\text{PO}_4^{3-}$  - jona) i anjona organskih kiselina (mlečne, sirćetne, mravlje, buterne i glikolne);
- kvantitativnom IC metodom, na osnovu izračunate površine pikova, određen je sadržaj pojedinačnih anjona u procesnoj i otpadnoj vodi pri proizvodnji papira.

U uvodnim ispitivanjima razvijena je i utvrđena metoda supresivne jonske hromatografije za određivanje anjona neorganskih i organskih kiselina u procesnoj vodi pri proizvodnji kartona. Najvažniji anjoni neorganskih soli ( $\text{Cl}^-$ ,  $\text{NO}_3^-$ ,  $\text{PO}_4^{3-}$  i  $\text{SO}_4^{2-}$ ) i anjoni organskih kiselina (mravlje, sirćetne, mlečne, buterne i glikolne) kvantitativno su određeni u uzorcima sveže i procesne vode sistema za proizvodnju kartona. Na izabranom proizvodnom sistemu markirane su ključne pozicije, tzv. kontrolno-analitička mesta na kojima su uzorkovani, analizirani i praćeni parametri kvaliteta vode. Uzorkovanje procesne vode je vršeno pri promenljivim režimima rada postrojenja i u različitim vremenskim periodima.

Korišćena je *IonPac*<sup>®</sup>-AS14 separaciona kolona u izokratskim uslovima sa karbonatnim eluentom (za neorganske anjone), odnosno hidroksidnim eluentom (za anjone organskih kiselina). Korišćen je samoregenerišući anjonski supresor (ASRS) i detekcija metodom supresivne provodljivosti. Utvrđeno je da ovako koncipiran hromatografski sistem predstavlja pouzdanu IC metodu za razdvajanje neorganskih anjona i anjona isparljivih organskih kiselina u procesnim i otpadnim vodama papirne industrije.



Naučni doprinos ove doktorske disertacije ogleda se, pre svega, u razradi, utvrđivanju i verifikaciji IC metode koja je uspešno primenjena za detekciju i određivanje sadržaja jonskih vrsta prisutnih u vodama papirne industrije. Ovaj rad je doprineo intenziviranju primene savremenih analitičkih instrumentalnih metoda u praksi, koje su prepoznate kao neophodne u analizi i kontroli kvaliteta vode pri proizvodnji papira. Ovo se prvenstveno odnosi na praćenje sadržaja agenasa korozije (sulfat- i hlorid- jona) i isparljivih organskih kiselina u vodi, koje su uzročnici brojnih operativnih problema u proizvodnji. Dobijeni rezultati tokom istraživanja, kao i poređenje sa podacima iz literature, ukazuju na to da se razvijena IC metoda može primeniti i na slične proizvodne pogone.

Svako progresivno zatvaranje krugotoka vode sa povećanjem stepena recirkulacije, kao i intenzivirana upotreba recikliranih vlakana kao sirovine, utiče i na povećanje koncentracije štetnih jona u procesnim i otpadnim vodama papirne industrije. Detekcija prisustva i određivanje sadržaja ovih jona metodom jonske hromatografije treba da postane sastavni deo savremenog sistema za proizvodnju papira, sa ciljem sprečavanja operativnih problema, povećanja efikasnosti proizvodnje i unapređenja kvaliteta proizvoda.



1. Krgović, M., Rajaković, Lj., Jovanović S., Nikolić, S. i saradnici, *Racionalizacija potrošnje vode u industriji celuloze i papira*, studija za Ministarstvo poljoprivrede, šumarstva i vodoprivrede R. Srbije, Tehnološko-metalurški fakultet Univerziteta u Beogradu, Beograd, 2005.
2. Ali, M., Sreekrishnan, T.R., *Aquatic toxicity from pulp and paper mill effluents: a review*, *Advances in Environmental Research* **5** (2001), 175-196
3. Gupta, A., 1997. *Pollution load of paper mill effluent and its impact on biological environment*, *Journal of Ecotoxicology & Environmental Monitoring* **7** (1997), 101-112
4. Thompson, G., Swain J., Kay, M., Forster, C.F., *The treatment of pulp and paper mill effluent: a review*, *Bioresource Technology* **77** (2001) 275-286
5. Blanco M. A., Negro C., Gaspar I., Tijero J., *Slime problems in the paper and board Industry*, *Applied Microbiology and Biotechnology* **46** (1996), 203–208
6. Gudlauski, D. G., *Whitewater system closure means managing microbiological buildup*, *Pulp & Paper International* **3** (1996), 161–165
7. Rice, M., *New Techniques for Continuous Chemical Analysis in the Pulp & Paper Industry* – doktorski rad, Institute of Technology, Stockholm, Sweden, 2001.
8. Prospektni materijal kompanije *Dunfoss*
9. *IPPC (Integrated Pollution Prevention and Control)* – Referentni dokument za najbolje dostupne tehnike (*Best Available Techniques*) u celulozno-papirnoj industriji (Dec. 2001.), Evropska komisija, (<http://eippcb.jrc.es>, pristupljeno 23.12.2010)
10. Göttsching, L. *Totally closed white water system in the Paper Industry: A case study*, Institut za proizvodnju papira, Tehnički Univerzitet Darmštat, Nemačka, 1998.
11. Harris, A.T., Riddlestone, S., Bell, Z., Hartwell, P.R., *Towards zero emission pulp and paper production: the BioRegional MiniMill*, *Journal of cleaner production* **16** (2008), 1971-1979
12. Hamm, U., Schabel, S., *Effluent-free papermaking: industrial experiences and latest developments in the German paper industry*, *Water Science & Technology* **65** (2007), 205-211
13. Prospektni materijal kompanije *Vivendi Water. Der Wasser- und Abwasserexperte für die Papier-und Zellstoffindustrie* – katalog
14. Nassar, M., *Studies on internal and external water treatment at a paper and cardboard factory*, *Journal of Chemical Technology and Biotechnology* **78** (2003), 572–576
15. Webb, L. *Water and waste trends*, *Pulp & Paper International* **4** (2003), 33-36
16. Joore, L., Lumpe, C., *Novel water treatment techniques and technologies – Why water treatment at all?*, Zbornik sa međunarodnog simpozijuma *Water and Environmental Technology*, PTS Nemačka, 2003.
17. Žarković, D., Čičkarić, D., Rajaković, V., Rajaković, Lj., *Priprema procesne vode u industriji celuloze i papira*, IX Međunarodni simpozijum iz oblasti celuloze, papira, ambalaže i grafike, Zlatibor, Zbornik radova (2003) 182-185
18. Žarković, D., Rajaković, L., Krgović, M., Acevski, N., *Water quality control and closing up of water systems in the pulp & paper industry*, 16<sup>th</sup> International Congress of Chemical and Process Engineering CHISA 2004, Praha, Czech Republic, Book of Summaries 5, 1750-1751
19. Miranda, R., Blanco, A., Negro, C., *Accumulation of dissolved and colloidal material in papermaking – Application to simulation*, *Chemical Engineering Journal* **148** (2009), 385–393
20. Web sajt [www.clearwaterworld.com](http://www.clearwaterworld.com)
21. Prospektni materijal firme *Andritz*



22. Monte, M.C., Blanco, A., Negro, C., Tijero J., *Development of a methodology to predict sticky deposits due to the destabilization of dissolved and colloidal material in papermaking—application to different systems*, Chemical Engineering Journal **105** (2004), 21–29
23. Žarković, D., Rajaković, Lj., *Importance of water quality control in economical and environment-friendly paper production*, 4<sup>th</sup> International Conference of the Chemical Societies of the South-East European Countries, Beograd, 2004, Knjiga abstrakta radova, vol. II, 234
24. Nandy, T., Kaul, S.N., Shastry, S., *Upgrading a paper industry effluent treatment plant for capacity expansion with recourse to recycling effluent*, Resources Conservation and Recycling **34** (2002), 209–228
25. Žarković, D., *Zagađenje i zaštita voda – udžbenik*, Beogradska politehnika, Beograd, 2009.
26. Uredba o kategorizaciji vodotoka, Sl.glasnik SRS, 5/68, str. 61-64
27. Latorre, A., Rigol, A., Lacorte, S., Barceló, D., *Organic Compounds in Paper Mill Wastewaters*, poglavlje iz knjige *The Handbook of Environmental Chemistry*, Vol. 5, Part O (2005), 25-51.
28. Žarković, D., Krgović, M., Rajaković, Lj., *Racionalizacija potrošnje vode u industriji papira*, Hemijska industrija **58** (2004), 327-337
29. Žarković, D., Rajaković, Lj., Krgović, M., *Uticaj kvaliteta procesne vode na proizvodnju kartona iz recikliranih vlakana*, XII međunarodni simpozijum iz oblasti celuloze, papira, ambalaže i grafike, Zlatibor, 2006.
30. Jovanović, S., *Problemi zaštite životne sredine u industriji celuloze, papira, ambalaže i grafičkoj industriji*, VIII Međunarodni simpozijum iz oblasti celuloze, papira, ambalaže i grafike – Zlatibor, jun 2002.
31. Geller, A. *Korrosion, Schleim- und Geruchsbildung bei der Verringerung der spezifischen Abwasseranfalls in Papierfabriken*, Wochenblatt für Papierfabrikation **112** (1984), 49-58
32. Kanto Oqvist, C., *Microbial life and deposits in paper machine circuits*, Diplomski rad, Fakultet poljoprivrede i šumarstva, Univerzitet u Helsinkiju, 2008.
33. Allen, L., Polverari, M., Levesque, B., Francis, W., *Effects of system closure on retention and drainage-aid performance in TMP newsprint manufacture*, TAPPI J. **82** (1999), 189
34. Baghello, L., Eklund, D., *The influence of the chemical environment in fiber flocculation*, Journal of the Pulp and Paper Science **7** (1999), 246
35. Dunham, A., Tubergen, K., Govoni, S., Alfano, J., *The effects of dissolved and colloidal substances on flocculation of mechanical pulps*, Journal of the Pulp and Paper Science **3** (2001), 95
36. Hulkko, V. M., Deng, Y., *Effects of water-soluble inorganic salts and organic materials on the performance of different polymer retention aids*, Institute of Paper Science and Technology, Atlanta, Georgia, 1998.
37. Alén, R., *Mechanisms and control of pitch deposition in newsprint mills*, TAPPI Journal **63** (1980), 81-87
38. Götsching, L., Hamm, U., *Sludge Management of the German Paper Industry*, Zbornik radova, 32. Međunarodni simpozijum DITP, Bled, Slovenija, 2005.
39. Sanborn, J.R., *Slime Control in the Pulp and Paper Industry*, Lockwood Trade Journal Co., Inc 49 West 45<sup>th</sup> St., New York, 1965.
40. Thompson, C.B., Garner, A., *Paper machine corrosion and progressive closure of the white water system*, Pulp and Paper Research Institute of Canada, 2000.
41. *The Nalco Water Handbook*, Nalco Chemical Company, 2. izdanje, McGraw-Hill, New York, 1988.



42. Linhart, F., Auhorn, W.J., Degen, H.J., Lorz, R., *Anionic Trash: Controlling Detrimental Substances*, TAPPI Journal **70** (1987), 79-85
43. Hadžić, N., *Karakterizacija procesne vode u fabrikama kartona metodom jonske hromatografije (IC)*, diplomski rad, TMF, Beograd, 2005.
44. Može, A., *Uporaba membranske filtracije za čišćenje voda pri proizvodnji recikliranih papirjev*, Papir **30** (2002), 98-101
45. Hepp, B., Joore, L., Schonewille, H., Futselaar, *Membrane Filtration as Part of Sustainable Papermaking*, Professional Papermaking No.2, Oktobar 2005., 61
46. Jovanović, S., Krgović, M., Ošap, D., *Štetne supstance i njihovo uklanjanje iz mase papira i voda kružnog toka*, Hemijska industrija **62** 4 (2008), 251-263
47. Blanco A., Negro C., Monte C., Fuente E., Tijero J., *The challenges of sustainable papermaking*, Pulp & Paper international **1** (2004), 414 - 420
48. Fritz, J.S., Gjerde, D.T., *Ion Chromatography*, WILEY-VCH, Verlag GmbH, Weinheim, 2000.
49. Benzo, Z., Escalona, A., Salas, J., Gómez, C., Quintal, M., Marcano, E., Ruiz, F., Garaboto, A., Bartoli, F., *Evaluation of Select Variables in the Ion Chromatographic Determination of F, Cl, Br, NO<sub>3</sub><sup>-</sup>, SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>, and PO<sub>4</sub><sup>3-</sup> in Serum Samples*, Journal of Chromatographic Science, **40** (2002), 101-106
50. Blanco, A., *Microbiology in papermaking*, Applied Microbiology and Biotechnology **1** (2003), 87
51. Krüger, W., *Biogas zur Verstromung und Dampf aus Abwasser in der Papierherstellung*, Wochenblatt fur Papierfabrikation **9** (2009), 401
52. *Principles of Industrial Water Treatment*, Drew Chemical Corporation, One Drew Chemical Plaza Boonton, New Jersey, 1970.
53. Krgović, M., Mijatović, B., *Racionalizacija potrošnje vode u celulozno-papirnoj industriji*, 30. Međunarodni simpozijum DITP, Bled, Slovenija, 2003.
54. Krgović, M., Botonjić, Š., Sanadinović, J., Đonlagić, M., Đonlagić, N., *Environmental challenges in the paper industry*, Journal of Environmental protection and Ecology, Balkan Environmental Association (BENA)
55. Zakrajšek, N., Golob, J., *The Influence of Modified Starch on the Process Water Quality in Papermaking and the Paper Properties*, Starch **61** (2009), 109-115
56. Lacorte, S., Latorre, A., Barcelo, D., Rigol, A., Malmqvist, A., Welander, T., *Organic compounds in paper-mill process waters and effluents*, Trends in Analytical Chemistry **22** (2003), 725-737
57. Pelton, R.H., Allen, L.H., Nugent, H.M., *Survey or Potential Retention Aids for Newsprint Manufacture*, Pulp and Paper Canada **81** (1980), 54
58. Wagberg, L., *Polyelectrolyte adsorption onto cellulose fibres – A review*, Nordic Pulp and Paper Research Journal **15** (2000), 586
59. Zakrajšek, N., Zule, J., Može, A., Golob, J., *Study of the influence of dissolved and colloidal components on paper sizing by simulation of process water loop closure*, Acta Chimica Slovenica **52** (2005), 67
60. Das, T.K., Jain, A.K., *Pollution prevention advances in pulp and paper processing*, Environmental Progress **20** (2001), 87–92
61. Geng, Y., Xinbei, W., Qinghua, Z., Hengxin, Z., *Regional initiatives on promoting cleaner production in China: a case of Liaoning*, Journal of Cleaner Production **18** (2010), 1502-1508
62. Silvo, K., Jouttijarvi, T., Melanen, M., *Implications of regulation based on the IPPC directive – A review on the Finnish pulp and paper industry*, Journal of Cleaner Production **17** (2009), 713–723



63. Afzal, M., Shabir, G., Hussain, I., Khalid, Z.M., *Paper and board mill effluent treatment with the combined biological-coagulation-filtration pilot scale reactor*, *Bioresource Technology* **99** (2008), 7383-7387
64. Jesus, A.G. Ochoa de Alda, *Feasibility of recycling pulp and paper mill sludge in the paper and board industries*, *Resources, Conservation and Recycling* **52** (2008), 965–972
65. Jovanović, B., Rajaković, L., *New Approach: Waste Materials as Sorbents for Arsenic Removal from Water*, *Journal of environmental engineering - ASCE* **136** (2010), 1277-1286
66. Rajaković, V., Aleksić, G., Radetić, M., Rajaković L., *Efficiency of oil removal from real wastewater with different sorbent materials*, *Journal of hazardous materials* **143** (2007), 494-499
67. Ahmad, A.L., S.S. Wong, T.T. Teng, A. Zuhairi, *Improvement of alum and PACl coagulation by polyacrylamides (PAMs) for the treatment of pulp and paper mill wastewater*, *Chemical Engineering Journal* **137** (2008), 510–517
68. Wong, S.S., Teng, T.T., Ahmad, A.L., Zuhairi, A., Najafpour, G., *Treatment of pulp and paper mill wastewater by polyacrylamide (PAM) in polymer induced flocculation*, *Journal of Hazardous Materials* **135** (2006), 378–388
69. Haydar, S., Aziz, J.A., *Characterization and treatability studies of tannery wastewater using chemically enhanced primary treatment (CEPT) – A case study of Saddiq Leather Works*, *Journal of Hazardous Materials* **163** (2009), 1076–1083
70. Khansorhthong, S., Hunsom, M., *Remediation of wastewater from pulp and paper mill industry by the electrochemical technique*, *Chemical Engineering Journal* **151** (2009), 228–234
71. Zhang, Y., Ma, C., Ye, F., Kong, Y., Li, H., *The treatment of wastewater of a paper mill with integrated membrane process*, *Desalination* **236** (2009), 349–356
72. Rajaković, V., Rajaković, L., *Conventional and contemporary methods for water treatment: From wastewater to ultra pure water*, *Chemical Industry* **57** (2003), 307–317
73. Sancho, F.H, Garrido, R.S., *Technical efficiency and cost analysis in wastewater treatment processes: a DEA approach*, *Desalination* **249** (2009), 230–234
74. Senante, M.M., Sancho, F.H., Garrido, R.S., *Economic feasibility study for wastewater treatment: a cost–benefit analysis*, *Science of the Total Environment* **408** (2010), 4396–4402
75. Silva, P.R.S., Amaral, G., *An integrated methodology for environmental impacts and costs evaluation in industrial processes*, *Journal of Cleaner Production* **17** (2009), 1339–1350
76. Sloan, T.W., *Green renewal: incorporating environmental factors in equipment replacement decisions under technological change*, *Journal of Cleaner Production* **19** (2011), 173-186
77. Onjia, A., *Analitičke tehnike za određivanje i praćenje hemijskih supstanci od uticaja na koroziju*, *Integritet i vek konstrukcija* **7** (2007), 79-82
78. Rajaković, Lj., Perić-Grujić, A., Vasiljević, T., Čičkarić, D., *Kvantitativna hemijska analiza – praktikum s teorijskim osnovama*, TMF, Beograd, 2000.
79. Rajaković, Lj., Perić-Grujić, A., Vasiljević, T., Čičkarić, D., *Analitička hemija – Kvantitativna hemijska analiza-Praktikum*, TMF, Beograd, 2004.
80. Rajaković, Lj., *Zbirka rešenih zadataka iz analitičke hemije*, TMF, Beograd, 2004.
81. Mišović, J., Ast, T., *Instrumentalne metode hemijske analize*, TMF, Beograd, 1991.
82. Chapman, D., Kimstach, V., *Selection of water quality variables - Chapter 3 of the Water Quality Assessments – A Guide to Use of Biota, Sediments and Water in Environmental Monitoring – Second Edition*, © UNESCO/WHO/UNEP, 1992.



83. Holmbom, B., *From laboratory analysis to on-line analysis of papermaking waters*, Abo Akademi Univerzitet, Finska, 2001.
84. Rigol, A., Lacorte, S., Barcelo, D., *Sample handling and analytical protocols for analysis of resin acids in process waters and effluents from pulp and paper mills*, Trends in Analytical Chemistry **22** (2003), 738-749
85. Holmbom, B., Komppa, V., Kokkonen, R., Sirén, H., Särme, T., Kotiaho, T., Kostianen, R., *Method for Analysis of Chemical Compounds in Process Waters of Pulp and Paper Machines by Capillary Electrophoresis*, Patent br. FI 981054
86. Kokkonen, R., Siren, H., Kauliomaki, S., Rovio, S., Luomanpera, K., *On-line process monitoring of water-soluble ions in pulp and paper machine waters by capillary electrophoresis*, Journal of Chromatography A **1032** (2004), 243
87. Žarković, D., Todorović, Ž., Krgović, M., Rajaković, L., *Determination of inorganic anions in papermaking waters by ion chromatography*, Journal of the Serbian Chemical Society **74** (2009), 301-310
88. Breadmore, M.C., Haddad, P.R., Fritz, J.S., *Modelling and optimization of the separation of anions in ion chromatography – capillary electrophoresis*, Electrophoresis **21** (2000), 3181-3190
89. Kuban, K., Karlberg, B., *On-line monitoring of kraft pulping liquors with a valve-less flow injection – capillary electrophoresis (FIA-CE) system*, Anal. Chim. Acta **404** (2000), 19
90. Masselter, S.M., Zemmann, A.J., Bonn, G.K., *Determination of inorganic anions in Kraft pulping liquors by capillary electrophoresis*, Journal of High Resolution Chromatography **19** (1996), 131-136
91. Rice, M., Roeraade, J., Holmbom, B., *High-shear turbulent flow filtration for chemical monitoring of pulp and paper process waters*, Nordic Pulp and Paper Research Journal **14** (1999), 292-299
92. Alexandersson, T., *Water reuse in paper mills – measurements and control problems in biological treatment* - Licentiate's thesis, TEIE 1036, Industrial Electrical Engineering and Automation, Lund University, Lund, Sweden, 2003.
93. Mišović, J., *Uvod u hromatografiju*, TMF, Beograd, 1981.
94. Braun, R.D., *Introduction to Instrumental Analysis*, McGraw-Hill Book Company, New York-London, 1987.
95. Weiss, J., *Handbook of Ion Chromatography*, 3. izdanje, Wiley-VCH, Weinheim, Germany, 2004.
96. Sarzanini, C., *Recent Developments in Ion Chromatography*, Journal of Chromatography A **956** (2002), 3-13
97. Edelmann, K., Kaijaluoto, S., Karlsson, M., *Towards effluent free paper mill*, Das Papier **6A** (1997), 138
98. Bolanča, T., Cerjan-Stefanović, Š., Srečnik, G., Debeljak, Ž., Novič, M., *Development of an Ion Chromatographic Method for Monitoring Fertilizer Industry Wastewater Quality*, Journal of liquid chromatography & related technologies **27** (2004), 2781–2798
99. Sarzanini, C., Bruzzoniti, M. C., Hajós, P., *Effect of stationary phase hydrophobicity and mobile phase composition on the separation of carboxylic acids in ion chromatography*, Journal of Chromatography A **867** (2000), 131-142
100. APPHA / AWWA, 2005. *Standard methods for the examination of water and wastewater (21<sup>th</sup> ed.)*, Washington, DC: American Public Health Association, Poglavlje 4110: Upotreba jonske hromatografije
101. Williams, W. J., *Handbook of Anion Determination*, Butterworths, London, 1979.
102. Ding, Y., Mou, S., *Effects of common metal ions on the determination of anions by suppressed ion chromatography*, Journal of Chromatography A **956** (2002), 65–70



103. Pohl, C.A., Stillian, J.R., Jackson, P.E., *Factors controlling ion-exchange selectivity in suppressed ion chromatography*, Journal of Chromatography A **789** (1997), 29
104. Čičkarić, D., *Analiza tragova jonskih vrsta u sistemima voda-para u termoenergetskim objektima*, magistarski rad, TMF, Beograd, 2004.
105. Small, H. *Ion Chromatography: An account of its conception and early development*, Journal of Chemical Education **81** (2004), 1277-1284
106. Saari-Nordhaus, R., Anderson, J.M., *Recent advances in ion chromatography suppressor improve anion separation and detection*, Journal of Chromatography A **956** (2002), 15-22
107. Dionex solutions for the power industry – An applications guide, Dionex Corp., Sunnyvale, CA, USA, (1999), 59-64
108. *Standard Guidelines for the Environmental Monitoring of Chemicals*, web sajt [www.env.go.jp](http://www.env.go.jp) (preuzeto 24.06.2010.)
109. Jackson, P.E., 2001. *Determination of inorganic ions in drinking water by ion chromatography*, Trends in Analytical Chemistry **20** (2001), 320-329
110. Jackson, P.E., Chassaniol, K, *Advances in the determination of inorganic ions in potable waters by ion chromatography*, Journal of Environmental Monitoring **4** (2002), 10-15
111. Čičkarić, D., Deršek-Timotić, I., Onjia A., Rajaković, Lj., *Development of ion chromatography methods for the determination of trace anions in ultra pure water from power plants*, Journal of the Serbian Chemical Society **70** (2005), 995
112. Chen, J., *Determination of organic acids in industrial streams by ion chromatography after solid-phase extraction*, Journal of Chromatography A **739** (1996), 273-280
113. Chen, J., Preston, B.P., Zimmerman, M.J., *Analysis of organic acids in industrial samples – Comparison of capillary electrophoresis and ion chromatography*, Journal of Chromatography A **781** (1997), 205-213
114. Eith, C., Kolb, M., Seubert, A., Henning Viehweger, K., *Practical Ion Chromatography - An Introduction* - monografija, web sajt [www.metrohm.com](http://www.metrohm.com) (pristupljeno 15.01.2010.)
115. Chi, G. T., Huddersman, K. D., *Novel ion chromatography technique for the rapid identification and quantification of saturated and unsaturated low molecular weight organic acids formed during the Fenton oxidation of organic pollutants*, Journal of Chromatography A **1139** (2007), 95-103
116. Davey, C.L., *Development of an Ion Chromatography Method for the Analysis of Nitric Acid Oxidation Reactions of Common Sugars*, Master teza iz hemije, Univerzitet Waikato, 2008.
117. Joergensen, L., Weimann, A., *Ion chromatography as a tool for optimization and control of fermentation processes*, J. Chrom. A. **602** (1992), 179-188
118. Masayuki, T., Kayoko, S.S., Kiyoshi, T., Renzo, K., *Determination of Water-Soluble Low-Molecular-Weight Organic Acids in Soils by Ion Chromatography*, Soil science and plant nutrition **47** (2001), 387-397
119. Mato, I., Suárez-Luque, S., Huidobro, J. F., *A review of the analytical methods to determine organic acids in grape juices and wines*, Food Research International **38** (2005), 1175-1188
120. Cerjan Stefanović, Š., *Ionska kromatografija u analizi okoliša*, (Power Point) Prezentacija na hemijskom fakultetu u Beogradu, decembar 2009.
121. Park, H.M., Kim, Y.M., Lee, D.W., Lee, S.W., Lee, K.B., *Ion chromatographic determination of inorganic anions in environmental samples of Korea*, Analytical Sciences **18** (2002), 343-346
122. Rocklin, R.D., Slingsby, R.W., Pohl, C.A., *Separation and Detection of Carboxylic Acids by Ion Chromatography*, Journal of Liquid Chromatography & Related Technologies **9** (1986), 757 – 775





123. Lucy, C.A., *What are the unanswered (and unasked) questions in ion analysis? A Review*, Journal of Chromatography A **804** (1998), 3-15
124. Žarković, D., Todorović, Ž., Onjia, A., Rajaković, L., Krgović, M., Acevski, N., *Određivanje sadržaja neorganskih anjona u procesnoj vodi papirne industrije metodom jonske hromatografije*, XIII međunarodni simpozijum iz oblasti celuloze, papira, ambalaže i grafike, Zlatibor, Zbornik radova (2007), 26-29
125. Siren, H., Kokkonen, R., Hiissa, T., Sarme, T., Rimpinen, O., Laitinen, R., *Determination of soluble anions and cations from waters of pulp and paper mills with on-line coupled capillary electrophoresis*, Journal of Chromatography A **895** (2000), 189
126. Pfaff D.J., *Method 300.0 – Determination of inorganic anions by ion chromatography*, Environmental monitoring systems laboratory office of research and development, US Environmental Protection Agency (EPA) Cincinnati, Ohio, 1993.
127. Xiao, J. B., Jiang, X. Y., Chen, X. Q., *Separation and determination of organic acids and inorganic anions in Bayer liquors by ion chromatography after solid-phase extraction*, Journal of Analytical Chemistry **62** (2007), 756-760
128. Zule, J., Može, A., *Characterization of papermaking process waters by GC and GPC*, 6. Međunarodni simpozijum Nova dostignuća u hromatografiji, Plitvice, 2000. – zbornik radova, str. 101
129. Latorre, A., Rigol, A., Lacorte, S., Barcelo, D., *Comparison of gas chromatography–mass spectrometry and liquid chromatography–mass spectrometry for the determination of fatty and resin acids in paper mill process waters*, Journal of Chromatography A **991** (2003) 205–215
130. Rigol, A., Latorre, A., Lacorte, S., Barcelo, D., *Determination of toxic compounds in paper-recycling process waters by gas chromatography–mass spectrometry and liquid chromatography–mass spectrometry*, Journal of Chromatography A **963** (2002), 265–275
131. Chai, X.S., Samp, J.C., Yang Q.F., Song, H.N., Zhang, D.C., Zhu, J.Y., *Determination of microstickies in recycled whitewater by headspace gas chromatography*, Journal of Chromatography A **1108** (2006), 14–19
132. TAPPI TEST metod T 699 om-00: *Analiza procesnih voda pri proizvodnji celuloze supresivnom jonskom hromatografijom*, TAPPI, 2000.
133. Žarković, D., Todorović, Ž., Onjia, A., Rajaković, Lj., *Mogućnosti primene jonske hromatografije u kontroli kvaliteta voda papirne industrije*, međunarodna konferencija Otpadne vode, komunalni čvrsti otpad i opasan otpad, Vršac 2008, 64-68
134. Žarković, D., Todorović, Ž., Onjia, A., Rajaković, L., Krgović, M., *Ion chromatography usage for inorganic anions determination in papermaking waters*, 18<sup>th</sup> International Congress of Chemical and Process Engineering CHISA 2008, Praha, Czech Republic, Book of Summaries 2, 452
135. Kakola, J.M., Alen, R.J., Isoaho, J.P., Matilainen, R.B., *Determination of low-molecular-mass aliphatic carboxylic acids and inorganic anions from kraft black liquors by ion chromatography*, Journal of Chromatography A **1190** (2008), 150–156.
136. Metrohm IC application note AN-O-21: *IC determination of organic acids in a process water of the paper industry*, web sajt [www.metrohm.com](http://www.metrohm.com) (pristupljeno 15.01.2010.)
137. Metrohm IC application note AN-S-155: *IC determination of sulfite, oxalate and thiosulfate in the presence of standard anions in process water of the paper industry*, web sajt [www.metrohm.com](http://www.metrohm.com) (pristupljeno 30.01.2010.)



138. Metrohm IC application note AN-U-031: *Determination of sulfide and thiosulfate in a process water using anion chromatography with UV/VIS detection after chemical suppression and conductivity detection*, web sajt [www.metrohm.com](http://www.metrohm.com) (pristupljeno 30.01.2010.)
139. Coulter, A., Slaughter, C., *Sulphate determination by ion chromatography in the presence of sulphite and organic acids*, *Biotechnology Techniques* **9** (1995), 697-700
140. Takio, K., Jiro, T., Hideaki, K., Tetsuo, W., *Influence of Inorganic Salts and Organic Acids on Determination of Sulfate Ion by Ion Chromatography*, *Proceedings of the School of Science of Tokai University, Tokyo*, **35** (2000) 189-197
141. Karim, Z., Mumtaz, M., Siddique, A., Karim, A., *Simultaneous determination of common inorganic anions in water samples by ion chromatography*, *Journal of Basic and Applied Sciences* **4** (2008), 63-66
142. Salomon, D.R., Romano, J.P., *Rapid Ion Monitoring of Kraft Process Liquors by Capillary Electrophoresis*, *Process Control & Quality* **3** (1992), 219-227
143. Salomon, D.R., Romano, J.P., *Applications of capillary ion electrophoresis in the pulp and paper industry*, *Journal of Chromatography* **602** (1992), 219-225
144. Nyman, J., Ivaska, A., *Spectrophotometric determination of calcium in paper machine white water by sequential injection analysis*, *Analytica Chimica Acta* **308** (1995), 286-292
145. Chassaniol, K., *A New Gradient Ion Chromatography (IC) Method for Inorganic Cations and Amines*, *The applications book - Dionex Corporation, Sunnyvale, California, USA*, 2003.
146. Rajaković, Lj., *Analitička hemija – Kvalitativna hemijska analiza - Praktikum, rešeni zadaci, testovi*, TMF, Beograd, 2003.
147. Tehnička dokumentacija fabrike kartona Umka, 1997-2010. i web stranica [www.umka.rs](http://www.umka.rs) (pristupljeno 01.12.2010.)
148. Žarković, D., *Mogućnosti upotrebe recikliranih (sekundarnih) vlakana u savremenoj proizvodnji kvalitetnih papira i kartona*, XII Savetovanje o grafičkoj tehnologiji, Beograd, Zbornik radova (2003.) 13-16
149. Krgović, M., Jovanović, S., Ošap, D., *Primena polimera u papirnoj industriji*, XIV simpozijum o hemiji makromolekula, Vršac, 2006.
150. Žarković, D., *Kontrola kvaliteta vode u industriji celuloze i papira - magistarski rad*, TMF, Beograd, 2004.
151. Žarković, D., Todorović, Ž., Rajaković, L., *Postrojenje za tretman otpadnih voda fabrike kartona i predlog mera za povećanje efikasnosti prečišćavanja*, međunarodna konferencija Otpadne vode, komunalni čvrsti otpad i opasan otpad, Subotica 2010, 112-116
152. Žarković, D., Čičkarić, D., Rajaković, V., Rajaković, Lj., Krgović, M., *Prečišćavanje otpadnih voda industrije celuloze i papira*, IX Međunarodni simpozijum iz oblasti celuloze, papira, ambalaže i grafike, Zlatibor, Zbornik radova (2003) 199
153. Čičkarić, D., Žarković, D., Rajaković, V., Krgović, M., Rajaković, L., *Koncepcija sistema za prečišćavanje otpadnih voda industrije celuloze i papira*, Međunarodna konferencija Otpadne vode, komunalni čvrsti otpad i opasan otpad, Budva, Zbornik radova (2003) 59
154. Crnković, D., Crnković, N., Filipović, A., Rajaković, L., Perić-Grujić, A., Ristić, M., *Danube and Sava River sediment monitoring in Belgrade and its surroundings*, *Journal of Environmental Science and Health A* **43** (2008), 1353–1360
155. Pokhrel, D., Viraraghavan, T., *Treatment of pulp and paper mill wastewater – a review*, *Science of the Total Environment* **333** (2004), 37-58
156. *Zakon o Vodama*, Službeni glasnik RS, br. 30/10 od 07.05.2010.



157. *Pravilnik o načinu i minimalnom broju ispitivanja kvaliteta otpadnih voda*, Službeni glasnik SRS 47/83, 13/84
158. *Pravilnik o opasnim materijama u vodama*, Službeni glasnik SRS br. 31/82
159. Žarković, D., Todorović, Ž., Rajaković, L., *Simple and cost-effective measures for paper mill effluent treatment improvement – a case study*, Journal of Cleaner Production **19** (2011), 764-774
160. Može, A., *Chemical and Microbiological Properties of Papermaking Process Waters*, Zbornik radova, 32. Međunarodni simpozijum DITP, Bled, Slovenija, 2005
161. Bulow, C., Pingen, G., Hamm, U., *Complete water system closure*, Pulp & paper international **8** (2003), 14
162. Ravnjak, D., Zule, J., Može, A., *Removal of detrimental substances from papermaking process water by the use of fixing agents*, Acta Chimica Slovenica **50** (2003), 149-158
163. Liu, Y., Kaiser, E., Avdalovic, N., *Determination of Trace-Level Anions in High-Purity Water Samples by Ion Chromatography with an Automated On-Line Eluent Generation System*, Microchemical Journal **62** (1999) 164–173
164. Santoyo, E., Verma, S.P., Sandoval, F., Aparicio, A., Garcia, R., *Suppressed ion chromatography for monitoring chemical impurities in steam for geothermal power plants*, Journal of Chromatography A **949** (2002), 281-289
165. Černe, S. *Uporaba tekočinske kromatografije v industriji celuloze in papirja*, M. Sc. Thesis, Ljubljana, 1995.
166. Žarković, R., Šamara M., *Verovatnoća i statistika – teorija i zadaci*, Viša politehnička škola, Beograd, 2006.
167. Liu, Z., Liu, K., Shen, D., Song, Q., Mou, S., Feng, Y., *Determination of organic acids and inorganic anions by gradient ion chromatography*, Se Pu. (Chinese Journal of Chromatography) **15** (1997), 334-337
168. Miskaki, P., Lytras, E., Kousouris, L., Tzoumerkas, P., *Data quality in water analysis: Validation of ion chromatographic method for the determination of routine ions in potable water*, Desalination **213** (2007), 182-188
169. Rekalić, V., *Analiza zagađivača vazduha i vode*, TMF, Beograd, 1986.
170. Edelmann, K., Kaijaluoto, S., Nappa, M., *Control of detrimental phenomena in papermaking – New and innovative processes for radical changes in the European pulp & paper industry* (projekat), VTT Energy, 2004.
171. Alexandersson, T., Rosen, C., Jeppsson, U., *Framework for a control strategy of in-mill biological treatment using on-line sensors and dynamic modeling*, European Commission project, FP5 Program
172. Zule, J., Može, A., *Karakterizacija raztopljenih in koloidnih snovi v papirniških procesnih vodah*, Papir **28** (2000), 9-13
173. Tiku, D.K., Kumar, A., Sawhney, S., Singh, V. P., Kumar, R., *Effectiveness of Treatment Technologies for Wastewater Pollution Generated by Indian Pulp Mills*, Environmental Monitoring and Assessment **132** (2007), 453-466
174. Holmbom, B., *Analysys of paper mill process waters and effluents*, Pulping and papermaking, Springer, Berlin, 1999
175. Bruzzoniti, M. C.; Sarzanini, C.; Hajós, P. *Ion Chromatographic Separation of Carboxylic Acids: Prediction of retention data*, Journal of Chromatography A **770** (1997), 13-22
176. Dionex Application Note 146, Dionex Corporation, Sunnyvale, CA, USA, 2001.
177. Dionex manual #34791: IONPAC® AS11 Analytical Column Product Manual; Dionex Corporation: CA, 2003.
178. Dionex manual #31333: IONPAC® AS11-HC Analytical Column Product Manual; Dionex Corporation: CA, 2004.



- 
179. Issa, N.B., Rajaković-Ognjanović, V., Jovanović, B., Rajaković, L., *Determination of inorganic arsenic species in natural waters – Benefits of separation and preconcentration on ion exchange and hybrid resins*, *Analitica Chimica Acta* **673** (2010), 185-193
180. Petrović, D., *Tretman otpadnih voda u preduzeću Papirpak a.d.*, VI Jugoslovenski simpozijum iz oblasti celuloze, papira, ambalaže i grafike sa međunarodnim učešćem, Zlatibor, jun 2000.
181. Rajaković, Lj., Mitrović, M., *Arsenic removal from water by chemisorption filters*, *Environmental Pollution* **75** (1992), 279-287
182. Rajaković-Ognjanović, V., Živojinović D., Grgur B., Rajaković, L., *Improvement of chemical control in the water-steam cycle of thermal power plants*, *Applied thermal engineering* **31** (2011), 119-128



**PRILOG 1: Lista korišćenih skraćenica**

|                         |   |
|-------------------------|---|
| AAS –                   | <i>Atomic absorption spectrophotometry</i> – Atomska apsorpciona spektrofotometrija   |
| AES –                   | <i>Atomic emission spectrophotometry</i> – Atomska emisiona spektrofotometrija  |
| AOX –                   | Organski halogeni podložni apsorpciji   |
| APPITA –                | <i>Technical Association of the Australian and New Zeland Pulp and Paper Industry</i>   |
| BOD –                   | <i>Biochemical oxygen demand</i> – Biološka potrošnja kiseonika   |
| BPK, BPK <sub>5</sub> – | Biohemijska potrošnja kiseonika (za period od 5 dana)   |
| CE –                    | Capillary electrophoresys – Kapilarna elektroforeza   |
| COD –                   | <i>Chemical oxygen demand</i> – Hemijska potrošnja kiseonika  |
| CPPA –                  | <i>The Canadian Pulp and Paper Association</i>  |
| ECD –                   | <i>Electron capture detection</i> – Elektron–zadržavajuća detekcija   |
| F –                     | Field methods   |
| FK –                    | Fabrika kartona   |
| FID –                   | <i>Flame ionization detection</i> – Plameno-jonska detekcija  |
| GC –                    | <i>Gas chromatography</i> – Gasna hromatografija  |
| GC/MS –                 | <i>Gas chromatography/mass spectrometry</i> – Gasna hromatografija/masena spektrometrija  |
| HPK –                   | Hemijska potrošnja kiseonika  |
| HPV –                   | Hemijska priprema vode  |
| HPLC –                  | <i>High performance Liquid Chromatography</i> – Visoko-efikasna tečna hromatografija  |
| IC –                    | <i>Ion Chromatography</i> – Jonska hromatografija   |
| ICP-AES –               | <i>Inductively coupled plasma atomic emission spectrophotometry</i> – Indukovana plazma sa atomskom emisionom spektrofotometrijom |
| IR –                    | <i>Infra-red spectrography</i> – Infra-crvena spektrografija  |
| ISO –                   | International Standard Organization   |
| IOK –                   | Isparljive organske kiseline  |
| L –                     | Laboratory methods  |
| LC –                    | Liquid chromatography – tečna hromatografija  |
| MDK –                   | Maksimalno dozvoljena koncentracija   |
| MDL –                   | <i>Method Detection Limit</i> – Granica određivanja (detekcije)   |
| MS –                    | Masena spektroskopija   |
| POV –                   | Postrojenje za obradu otpadnih voda   |
| PACI –                  | Polialuminijum-hlorid   |
| PAM –                   | Poliakril-amid  |
| R –                     | <i>Recovery</i> – Stepen iskorišćenja za procenu tačnosti metode  |
| Ras –                   | <i>Resin acids</i> – Smolne kiseline  |
| RSD –                   | Relativna standardna devijacija ( <i>Relative Standard Deviation</i> )  |
| SCAN –                  | <i>Scandinavian Pulp, Paper and Board testing committee</i>   |
| SD –                    | Standardna devijacija   |
| SS –                    | <i>Settleable solids</i> – Taložne materije   |
| TAPPI –                 | <i>Technical Association of the Pulp and Paper Industry</i>   |
| TDS –                   | <i>Total dissolved solids</i> – Ukupne rastvorene materije  |
| TS –                    | <i>Total solids</i> – Ukupne čvrste materije  |
| TSS –                   | <i>Total suspended solids</i> – Ukupne suspendovane materije  |
| USM –                   | Ukupne suve materije  |



---

UV-VIS – *Ultraviolet and visual spectrophotometry* – UV i vidljiva spektrofotometrija  
VA – *Voltammetry* – Voltometrija



## **PRILOG 2: Rečnik pojmova**

### ***Adsorpcija***

Difuziona operacija u kojoj se iz tečnosti ili gasova korisna ili ispitivana komponenta (adsorbat) vezuje površinskim ili hemijskim silama za površinu čvrste faze (adsorbens); odigrava se na granici faza adsorbensa i tečne ili gasovite faze koje sadrže materiju koju je potrebno adsorbovati

### ***Auto-sempler (automatski uzorkivač)***

Uređaj koji vrši automatsko biranje i injektiranje uzoraka iz određenih pozicija, po programiranom redosledu

### ***Elektroprovodljivost vode***

Fizički parametar vode kojim se izražava sposobnost vode da provodi električnu struju; posredno, to je mera ukupnog sadržaja elektrolita u vodi

### ***Eluent (mobilna faza)***

Rastvor ili rastvarač koji se koristi kao pokretna faza pri razdvajanju komponenata iz analiziranog rastvora putem eluiranja hromatografskim metodama

### ***Efikasnost prečišćavanja***

Stepen uklanjanja zagađujućih materija pri tretmanu voda; predstavlja odnos između količine uklonjene materije (ulaz-izlaz) i količine materije na ulazu u postrojenje za tretman; izražava se u procentima

### ***Efluent***

Otpadna voda (prečišćena ili neprečišćena) koja otiče iz postrojenja za tretman otpadnih voda, kanalizacionih sistema ili iz industrijskih pogona; obično se ispušta u površinske tokove (reke, more ili jezera)

### ***Granica detekcije (određivanja)***

Najmanja količina analita u uzorku koja se može detektovati, ali ne i kvantifikovati; ovaj parametar primenjuje se samo kod verifikacije metoda određivanja nečistoća, bilo kvantitativnom metodom ili limit testom

### ***Granica kvantifikacije***

Najmanja količina analita u uzorku koja se može kvantitativno odrediti uz odgovarajuću preciznost i tačnost; određuje se kod kvantitativnih analiza kod kojih je nivo koncentracije analita koji se određuje nizak

### ***Hromatografija***

Fizička metoda za razdvajanje i kvantifikaciju komponenata smeše, koje se raspodeljuju između dve faze; jedna faza je nepokretna i sa relativno velikom specifičnom površinom, dok je druga faza pokretna (mobilna)

### ***Hromatogram***

Analogni ili digitalni zapis koji predstavlja grafik zavisnosti odziva instrumenta i vremena trajanja hromatografske analize



**Hromatografska analitička (separaciona) kolona**

Jonoizmenjivačka kolona sa čvrstim pakovanjem (adsorbensom) na kojem se vrši razdvajanje komponenata smeše

**Hromatografska pretkolona (zaštitna kolona)**

Jonoizmenjivačka kolona koja služi kao zaštitna kolona u kojoj se vrši odvajanje i zadržavanje nečistoća koje bi mogle da oštete separacionu kolonu

**Jonska hromatografija**

Instrumentalna metoda za hromatografsko razdvajanje jona u rastvoru pomoću kolone punjene čvrstim jonoizmenjivačkim materijalom

**Jonska supresija (supresija jonske provodljivosti)**

Metoda detekcije u jonskoj hromatografiji bazirana na prigušivanju jonske provodljivosti, čime se stvara merljiva razlika između provodljivosti ispitivanih jona i mobilne faze eluenta

**Kalibracija (jonskog hromatografa)**

Postupak u kome se utvrđuje zavisnost odgovora instrumenta u odnosu na poznate koncentracije jona u standardnim rastvorima

**Karton**

Proizvod celulozno-papirne idustrije izrađen od celuloznih vlakana; obično je debljine preko 0,25 mm i gramature veće od 220 g/m<sup>2</sup>; može biti jednoslojan i višeslojan; zbog dobrih mehaničkih svojstava koristi se u ambalažnoj industriji

**Karton mašina**

Deo postrojenja za izradu kartona na kome se formira, suši i dorađuje traka kartona iz pripremljene papirne mase; sastoji se iz mokre grupe, sušne grupe, uređaja za premazivanje kartona i završne grupe uređaja

**Konduktometrijska supresija (Jonska supresija, supresija provodljivosti)**

Metoda detekcije u jonskoj hromatografiji bazirana na prigušivanju jonske provodljivosti, čime se stvara merljiva razlika između provodljivosti ispitivanih jona i mobilne faze eluenta

**Konstantni deo karton mašine**

Deo mokre grupe uređaja karton mašine koji obezbeđuje konstantnu gustinu pripremljene papirne suspenzije i ravnomerno dopremanje mase u natok

**Korelacioni faktor, r**

Stepen podudaranja zavisnosti dve promenljive; kreće se u opsegu od -1 do +1, pri čemu vrednost -1 označava idealnu negativnu korelaciju, dok vrednost +1 ukazuje na idealnu pozitivnu korelaciju

**Linearnost metode**

Mogućnost metode da unutar datog opsega daje rezultate koji su srazmerno proporcionalni koncentraciji analita u uzorku

**MDK vrednost**

Maksimalno dozvoljena koncentracija štetnih materija u vodi; ukoliko je premašena, može izazvati opasnost po zdravlje ljudi i organizama u vodenom ekosistemu





**Milli Q voda**

Dejonizovana, bidestilovana voda sa specifičnim otporom 18,2 MΩ cm, sa sadržajem jona manjim od 0,1 μg/L i sa minimalnim sadržajem organskih materija i mikroorganizama

**Mokra grupa uređaja karton mašine**

Ulazni deo karton mašine koji obuhvata uređaj za natok suspenzije, partiju sita i partiju presa; na kraju mokre grupe papirna traka sadrži 40-45 % suve materije

**Natok**

Specijalno konstruisan uređaj na ulazu u karton mašinu koji omogućava kontinualno i ravnomerno izlivanje pripremljene papirne suspenzije na sito (former partiju)

**Neorganski anjoni**

Anjoni neorganskih kiselina: fluorne kiseline (F<sup>-</sup> jon), hlorovodonične kiseline (Cl<sup>-</sup> jon), azotne kiseline (NO<sub>3</sub><sup>-</sup> jon), fosforne kiseline (PO<sub>4</sub><sup>3-</sup> jon), sumporne kiseline (SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> jon) i drugih neorganskih kiselina

**Optimizacija (jonskog hromatografa)**

Postizanje optimalnih radnih parametara u cilju postizanja najboljih performansi na separacionim kolonama i u celom hromatografskom sistemu

**Otpadna voda**

Upotrebljena voda koja se ne može ponovo koristiti ili recirkulisati, a u koju su tokom upotrebe unete zagađujuće materije; ispušta se u recipijent sa ili bez prethodnog prečišćavanja

**pH vrednost**

Merilo kiselosti rastvora izraženo kao negativan logaritam koncentracije vodonikovih jona u rastvoru (H<sup>+</sup>, H<sub>3</sub>O<sup>+</sup>)

**Postrojenje za tretman otpadnih voda (POV)**

Sistem koji se sastoji iz različitih procesa i operacija za prečišćavanje otpadnih voda, odnosno smanjenje sadržaja zagađujućih materija na zahtevani nivo

**Preciznost metode**

Mera slaganja između niza rezultata merenja sprovedenih iz istog homogenog uzorka prema propisanom analitičkom postupku; procenjuje se na osnovu vrednosti standardne devijacije

**Procenat iskorišćenja (eng. recovery, R)**

Pokazatelj kojim se procenjuje tačnost metode; granice za iskorišćenje postavljaju se u zavisnosti od koncentracije analita u ispitivanim rastvorima, namene analitičke metode i karakteristika metode koja se koristi u navedenu svrhu

**Recipijent (vodoprijemnik)**

Vodni resurs u koji se ispuštaju otpadne ili atmosferske vode; recipijenti mogu biti prirodni i veštački vodotoci, jezera i akumulacije

**Relativna Standardna devijacija, RSD (Koeficijent varijabilnosti)**

Odnos standardne devijacije i pripadajuće aritmetičke sredine; po pravilu se izražava u procentima i nezavisna je od jedinice merenja



**Sadržaj rastvorenog kiseonika u vodi**

Hemijski parametar vode koji predstavlja količinu (ili masu) rastvorenog kiseonika u prirodnim ili otpadnim vodama; izražava se u mg/L ili mg/dm<sup>3</sup>

**Selektivnost metode**

Parametar koji dokazuje da se izabranom metodom tačno i specifično određuje željeni analit u prisustvu ostalih komponenata u matriksu uzorka; koristi se kao sastavni element verifikacije metode

**Sitova voda (svetla)**

Voda iz primarnog kružnog toka karton mašine koja potiče od ceđenja papirne suspenzije kroz sito karton mašine i sadrži vlakanca celuloze, sitne čestice i punioce

**Sitova voda (tamna)**

Voda iz sekundarnog kružnog toka papir mašine; čini je višak vode iz primarnog kružnog toka, zatim voda izdvojena iz papirne suspenzije usisavanjem, voda izdvojena na presama, kao i voda od pranja sita; sadrži mali udeo vlakanca i punilaca

**Sitova partija karton mašine**

Deo karton mašine koji se sastoji od formera - žičanih okruglih sita na kojima se vrši ceđenje izlivenne papirne suspenzije i formiranje papirne trake

**Smolne kiseline**

Organska jedinjenja u procesnim vodama celulozno-papirne industrije; potiču iz drveta kao sirovine za dobijanje celuloznih vlakana; u obliku vodenog rastvora ili disperzije u vodama kružnog toka, prouzrokuju zastoje u radu mašina, utiču na smanjenje kvaliteta finalnog proizvoda i stvaraju naslage u akvatičnim sistemima koji služe kao prijemnici otpadnih voda

**Specifična provodljivost**

Provodljivost merena u standardnoj ćeliji sa elektrodama površine 1 cm<sup>2</sup> koje su postavljene na udaljenosti 1 cm

**Standardni rastvor**

Rastvor koji sadrži precizno određenu, poznatu količinu nekog jedinjenja ili supstance, tj. rastvor koji ima poznati, precizno određeni normalitet, tj. koncentraciju (obično 0,1 N, što je ekvivalentno koncentraciji od 0,1 mol/dm<sup>3</sup>)

**Sušna grupa karton mašine**

Deo karton mašine u kome karton dobija svoju konačnu čvrstinu i sadrži oko 91-95 % suve materije; sastoji se iz sušnih cilindara (sita) koji se zagrevaju pomoću vodene pare i ventilacije sa dovodom toplog vazduha

**Tačnost metode**

Stepen podudaranja između tačne vrednosti i vrednosti dobijene primenom analitičkog postupka određeni broj puta; određuje se na minimalno tri koncentracijske tačke unutar radnog opsega

**Tehnološka voda**

Posebним postupkom pripremljena voda koja se koristi za potrebe tehnološkog procesa (kao sirovina, rastvarač, medijum za prenos toplote...) i koju karakteriše zahtevani kvalitet



**Verifikacija metode**

Postupak kojim se osiguravaju tačni, precizni i reproduktivni rezultati tokom dugoročnog korišćenja metode; verifikacijom se takođe mogu utvrditi uzroci mogućih problema tokom izvođenja metode, čime se postiže veliki stepen pouzdanosti i pogodnosti metode



**PRILOG 3: Rezultati ispitivanja otpadnih voda u fabrici Umka**

| Datum analize: 12.02.2004.                                   |         | Merno mesto          |                           |             |                        |                         |
|--|---------|----------------------|---------------------------|-------------|------------------------|-------------------------|
| Parametri vode ↓   | MDV     | Otpadna voda pre POV | Precišćena voda posle POV | Uliv u Savu | Sava uzvodno od izliva | Sava nizvodno od izliva |
| Temperatura (°C)   |         | 19,5                 | 18,8                      | 9,6         | 6,1                    | 6,3                     |
| pH vrednost  | 6,8-8,5 | 7,1                  | 7,3                       | 7,4         | 7,5                    | 7,5                     |
| Sadržaj O <sub>2</sub> - odmah (mg/dm <sup>3</sup> )         | >6,0    | 0,58                 | 5,03                      | 10,46       | 11,04                  | 11,26                   |
| Zasićenje kiseonikom (%)                                     | 75-115  | 6,19                 | 52,8                      | 89,3        | 87,9                   | 90,1                    |
| Amonijak, NH <sub>3</sub> (mg/dm <sup>3</sup> )              | 1,0     | 1,5                  | 1,8                       | 0,3         | 0,4                    | 0,2                     |
| Nitriti, NO <sub>2</sub> <sup>-</sup> (mg/dm <sup>3</sup> )  | 0,05    | 0                    | 0                         | 0           | 0                      | 0                       |
| Nitrati, NO <sub>3</sub> <sup>-</sup> (mg/dm <sup>3</sup> )  | 10,0    | 0,45                 | 0,22                      | 0,67        | 0,9                    | 0,9                     |
| Hloridi, Cl <sup>-</sup> (mg/dm <sup>3</sup> )               |         | 33,8                 | 33,8                      | 95,9        | 16,9                   | 14,1                    |
| Sulfati, SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> (mg/dm <sup>3</sup> ) |         | 77,4                 | 58,2                      | 43,1        | 26,2                   | 24,6                    |
| Utrošak KMnO <sub>4</sub> (mg/dm <sup>3</sup> )              |         | 1710                 | 590                       | 129         | 9,3                    | 7,8                     |
| Detergent (anjonski), ABS (mg/dm <sup>3</sup> )              | 0,4     | 0,12                 | 0,12                      | <0,1        | <0,1                   | <0,1                    |
| Taložne materije (mg/dm <sup>3</sup> )                       |         | 550                  | 0,5                       | 958         | 0,1                    | 0,1                     |
| Suspend. materije (mg/dm <sup>3</sup> )                      | 30      | 4004                 | 430,6                     | 517         | 23,4                   | 21                      |
| Suvi ostatak filtrirane vode (mg/dm <sup>3</sup> )           |         | 1073                 | 900                       | 122,9       | 238                    | 225                     |
| BPK <sub>5</sub> (mg/dm <sup>3</sup> )                       | 4       | 1279                 | 396,2                     | 32,2        | 2,88                   | 2,41                    |
| HPK (iz KMnO <sub>4</sub> ) (mg/dm <sup>3</sup> )            | 12      | 427                  | 147,5                     | 0,05        | 2,3                    | 2                       |
| Mineralna ulja (mg/dm <sup>3</sup> )                         | 0,1     | 0,27                 | 0,38                      | 0,32        | 0,03                   | 0,2                     |
| Elektroprovodljivost na 20 °C (μS/cm)                        |         | 750                  | 650                       | 350         | 320                    | 290                     |
| Fenoli (mg/dm <sup>3</sup> )                                 | 0,001   | 0,366                | 0,037                     | <0,007      | <0,001                 | <0,001                  |
| Datum analize: 21.05.2002. ↓                                 |         |                      |                           |             |                        |                         |
| Temperatura (°C)   |         | 24,2                 | 24,4                      | 22,6        | 20                     | 20                      |
| pH vrednost  | 6,8-8,5 | 7,5                  | 7,5                       | 7,1         | 7,7                    | 7,7                     |
| Sadržaj O <sub>2</sub> - odmah (mg/dm <sup>3</sup> )         | >6,0    | 1,76                 | 1,89                      | 2,01        | 7,37                   | 6,71                    |
| Zasićenje kiseonikom (%)                                     | 75-115  | 21,4                 | 23,1                      | 23,3        | 79,8                   | 72,6                    |
| Amonijak, NH <sub>3</sub> (mg/dm <sup>3</sup> )              | 1,0     | 0,3                  | 0,6                       | 1,5         | 0,15                   | 0,15                    |
| Nitriti, NO <sub>2</sub> <sup>-</sup> (mg/dm <sup>3</sup> )  | 0,05    | 0,0091               | 0,0091                    | 0,015       | 0                      | 0                       |
| Nitrati, NO <sub>3</sub> <sup>-</sup> (mg/dm <sup>3</sup> )  | 10,0    | 0,67                 | 0,45                      | 0,67        | 1,13                   | 1,13                    |
| Hloridi, Cl <sup>-</sup> (mg/dm <sup>3</sup> )               |         | 36,4                 | 50,4                      | 56          | 25,2                   | 25,2                    |
| Sulfati, SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> (mg/dm <sup>3</sup> ) |         | 62                   | 58,7                      | 36,6        | 19,8                   | 21,3                    |
| Utrošak KMnO <sub>4</sub> (mg/dm <sup>3</sup> )              |         | 450                  | 300                       | 75          | 12,9                   | 14,7                    |
| Detergent (anjonski) ABS (mg/dm <sup>3</sup> )               | 0,4     | 0,2                  | 0,82                      | <0,1        | <0,1                   | <0,1                    |
| Taložne materije (mg/dm <sup>3</sup> )                       |         | 400                  | 0,2                       | 0,2         | 0                      | 0                       |
| Suspend. materije (mg/dm <sup>3</sup> )                      | 30      | 21,44                | 257                       | 52,2        | 21,8                   | 29,6                    |
| Suvi ostatak filtrirane vode (mg/dm <sup>3</sup> )           |         | 811                  | 460                       | 509         | 265                    | 271                     |
| BPK <sub>5</sub> (mg/dm <sup>3</sup> )                       | 4       | 216                  | 182,9                     | 38,9        | 1,72                   | 1,79                    |
| HPK (iz KMnO <sub>4</sub> ) (mg/dm <sup>3</sup> )            | 12      | 122                  | 75                        | 18,7        | 3,22                   | 3,67                    |
| Mineralna ulja (mg/dm <sup>3</sup> )                         | 0,1     | 0,42                 | 0,04                      | 0,055       | 0,005                  | 0,035                   |
| Elektroprovodljivost na 20 °C (μS/cm)                        |         | 500                  |                           | 500         | 300                    | 300                     |
| Fenoli (mg/dm <sup>3</sup> )                                 | 0,001   | 0,021                | 0,013                     | 0,012       | 0,006                  | 0,008                   |



| Datum analize: 29.01.2002.                                   |         | Merno mesto          |                           |             |              |               |
|--|---------|----------------------|---------------------------|-------------|--------------|---------------|
| Parametri vode ↓   | MDV     | Otpadna voda pre POV | Prečišćena voda posle POV | Uliv u Savu | Sava uzvodno | Sava nizvodno |
| Temperatura (°C)   |         | 12                   | 11,3                      | 10,3        | 4,8          | 4,8           |
| pH vrednost  | 6,8-8,5 | 7,4                  | 7,4                       | 7           | 7,6          | 7,6           |
| Sadržaj O <sub>2</sub> - odmah (mg/dm <sup>3</sup> )         | >6,0    | 0,47                 | 9,65                      | 9,1         | 11,95        | 11,99         |
| Zasićenje kiseonikom (%)                                     | 75-115  | 84,9                 | 85,3                      | 78,8        | 92,9         | 93,2          |
| Amonijak, NH <sub>3</sub> (mg/dm <sup>3</sup> )              | 1,0     | 0,6                  | 1,2                       | 2,4         | 0,6          | 0,9           |
| Nitriti, NO <sub>2</sub> <sup>-</sup> (mg/dm <sup>3</sup> )  | 0,05    | 0,0091               | 0,015                     | 0,0091      | 0,0091       | 0,0091        |
| Nitrati, NO <sub>3</sub> <sup>-</sup> (mg/dm <sup>3</sup> )  | 10,0    | 0,22                 | 1,35                      | 0,67        | 0,9          | 0,45          |
| Hloridi, Cl <sup>-</sup> (mg/dm <sup>3</sup> )               |         | 33,6                 | 30,8                      | 30,8        | 28           | 28            |
| Sulfati, SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> (mg/dm <sup>3</sup> ) |         | 25,6                 | 39,2                      | 31,7        | 17,2         | 18,1          |
| Utrošak KMnO <sub>4</sub> (mg/dm <sup>3</sup> )              |         | 30,9                 | 312                       | 222         | 14,4         | 14,4          |
| Detergent (anjonski) ABS (mg/dm <sup>3</sup> )               | 0,4     | 1,12                 | 0,27                      | 0,15        | <0,1         | <0,1          |
| Taložne materije (mg/dm <sup>3</sup> )                       |         | 650                  | 0,2                       | 0,1         | 0            | 0             |
| Suspend. materije (mg/dm <sup>3</sup> )                      | 30      | 4951                 | 88,3                      | 142,2       | 33,2         | 27,8          |
| Suvi ostatak filtrirane vode (mg/dm <sup>3</sup> )           |         | 576                  | 550                       | 440         | 398          | 285           |
| BPK <sub>5</sub> (mg/dm <sup>3</sup> )                       | 4       | 1558                 | 193,4                     | 131,8       | 3,52         | 3,57          |
| HPK (iz KMnO <sub>4</sub> ) (mg/dm <sup>3</sup> )            | 12      | 997,5                | 78                        | 55,5        | 3,82         | 3,6           |
| Mineralna ulja (mg/dm <sup>3</sup> )                         | 0,1     | 0,55                 | 0,01                      | 0,02        | <0,005       | 0,01          |
| Elektroprovodljivost na 20 °C (µS/cm)                        |         | 400                  | 400                       | 400         | 300          | 300           |
| Fenoli (mg/dm <sup>3</sup> )                                 | 0,001   | 0,03                 | 0,015                     | 0,01        | 0,002        | 0,002         |
| Datum analize: 02.04.2001. ↓                                 |         |                      |                           |             |              |               |
| Temperatura (°C)   |         | 24,5                 | 22,8                      | 18,4        | 11,7         | 11,7          |
| pH vrednost  | 6,8-8,5 | 7,4                  | 7,4                       | 7,3         | 7,8          | 7,8           |
| Sadržaj O <sub>2</sub> - odmah (mg/dm <sup>3</sup> )         | >6,0    | 1,77                 | 2,85                      | 6,01        | 12,04        | 11,89         |
| Zasićenje kiseonikom (%)                                     | 75-115  | 21,67                | 33,24                     | 62,46       | 104,35       | 106           |
| Amonijak, NH <sub>3</sub> (mg/dm <sup>3</sup> )              | 1,0     | 0,9                  | 2,1                       | 2,4         | 0,1          | 0,1           |
| Nitriti, NO <sub>2</sub> <sup>-</sup> (mg/dm <sup>3</sup> )  | 0,05    | 0,0091               | 0,0091                    | 0,0091      | 0            | 0             |
| Nitrati, NO <sub>3</sub> <sup>-</sup> (mg/dm <sup>3</sup> )  | 10,0    | 0,22                 | 0,67                      | 0,22        | 1,35         | 1,35          |
| Hloridi, Cl <sup>-</sup> (mg/dm <sup>3</sup> )               |         | 30,8                 | 36,8                      | 30,8        | 16,8         | 19,6          |
| Sulfati, SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> (mg/dm <sup>3</sup> ) |         | 54,5                 | 60,1                      | 55,6        | 21           | 20,8          |
| Utrošak KMnO <sub>4</sub> (mg/dm <sup>3</sup> )              |         | 2640                 | 1320                      | 420         | 45           | 39            |
| Detergent (anjonski) ABS (mg/dm <sup>3</sup> )               | 0,4     | 2,03                 | 1,63                      | 0,4         | <0,1         | <0,1          |
| Taložne materije (mg/dm <sup>3</sup> )                       |         | 700                  | 91                        | 91          | 0            | 0             |
| Suspend. materije (mg/dm <sup>3</sup> )                      | 30      | 905,8                | 155,2                     | 97,4        | 19           | 15,4          |
| Suvi ostatak filtrirane vode (mg/dm <sup>3</sup> )           |         | 1449                 | 825                       | 683         | 219          | 231           |
| BPK <sub>5</sub> (mg/dm <sup>3</sup> )                       | 4       | 2699                 | 970,2                     | 349,8       | 8,79         | 7,03          |
| HPK (iz KMnO <sub>4</sub> ) (mg/dm <sup>3</sup> )            | 12      | 660                  | 330                       | 105         | 11,2         | 9,8           |
| Mineralna ulja (mg/dm <sup>3</sup> )                         | 0,1     |                      |                           |             |              |               |
| Elektroprovodljivost na 20 °C (µS/cm)                        |         | 400                  | 400                       | 400         | 300          | 300           |
| Fenoli (mg/dm <sup>3</sup> )                                 | 0,001   | 0,02                 | 0,03                      | <0,02       | <0,0004      | <0,0002       |



| Datum analize: 22.11.2000.                                   |         | Merno mesto          |                           |             |                    |                     |
|--|---------|----------------------|---------------------------|-------------|--------------------|---------------------|
| Parametri vode ↓   | MDV     | Otpadna voda pre POV | Prečišćena voda posle POV | Uliv u Savu | Sava uzvodno       | Sava nizvodno       |
| Temperatura (°C)   |         | 18                   | 18                        | 16          | 11                 | 11                  |
| pH vrednost  | 6,8-8,5 | 7,5                  | 7,4                       | 7,4         | 7,6                | 7,6                 |
| Sadržaj O <sub>2</sub> - odmah (mg/dm <sup>3</sup> )         | >6,0    | 3,51                 | 3,37                      | 6,87        | 9                  | 8,97                |
| Zasićenje kiseonikom (%)                                     | 75-115  | 13,13                | 34,68                     | 67,4        | 79,07              | 78,8                |
| Amonijak, NH <sub>3</sub> (mg/dm <sup>3</sup> )              | 1,0     | 1                    | 1,5                       | 1           | 0,9                | 0,3                 |
| Nitriti, NO <sub>2</sub> <sup>-</sup> (mg/dm <sup>3</sup> )  | 0,05    | 0                    | 0                         | 0           | 0                  | 0                   |
| Nitrati, NO <sub>3</sub> <sup>-</sup> (mg/dm <sup>3</sup> )  | 10,0    | 0,22                 | 0,22                      | 0,57        | 0,9                | 0,9                 |
| Hloridi, Cl <sup>-</sup> (mg/dm <sup>3</sup> )               |         | 22,4                 | 19,6                      | 16,8        | 14                 | 14                  |
| Sulfati, SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> (mg/dm <sup>3</sup> ) |         | 66,1                 | 48,9                      | 38,6        | 22,3               | 21,5                |
| Utrošak KMnO <sub>4</sub> (mg/dm <sup>3</sup> )              |         | 2.280                | 381                       | 162         | 9                  | 12                  |
| Detergent (anjonski) ABS (mg/dm <sup>3</sup> )               | 0,4     | 0,52                 | 0,19                      | 0,22        | <0,1               | <0,1                |
| Taložne materije (mg/dm <sup>3</sup> )                       |         | 390                  | 0,2                       | 0,1         | 0                  | 0                   |
| Suspend. materije (mg/dm <sup>3</sup> )                      | 30      | 2448                 | 106,8                     | 53,6        | 28,8               | 30,2                |
| Suvi ostatak filtrirane vode (mg/dm <sup>3</sup> )           |         | 702                  | 635                       | 395         | 279                | 283                 |
| BPK <sub>5</sub> (mg/dm <sup>3</sup> )                       | 4       | 452,2                | 188,9                     | 114,3       | 0,45               | 2,31                |
| HPK (iz KMnO <sub>4</sub> ) (mg/dm <sup>3</sup> )            | 12      | 570                  | 95,3                      | 40,5        | 2,25               | 3                   |
| Mineralna ulja (mg/dm <sup>3</sup> )                         | 0,1     | -                    | -                         | -           | -                  | -                   |
| Elektroprovodljivost na 20 °C (µS/cm)                        |         | 400                  | 400                       | 300         | 200                | 200                 |
| Fenoli (mg/dm <sup>3</sup> )                                 | 0,001   | 0,013                | 0,01                      | 0,005       | 4x10 <sup>-4</sup> | <5x10 <sup>-4</sup> |
| Datum analize: 22.12.1999. ↓                                 |         |                      |                           |             |                    |                     |
| Temperatura (°C)   |         | 15                   | 14                        | 10          | 7                  | 7                   |
| pH vrednost  | 6,8-8,5 | 7,5                  | 7,3                       | 7,5         | 7,7                | 7,8                 |
| Sadržaj O <sub>2</sub> - odmah (mg/dm <sup>3</sup> )         | >6,0    | 4,79                 | 4,37                      | 9,46        | 10,99              | 12,44               |
| Zasićenje kiseonikom (%)                                     | 75-115  | 45,92                | 40,96                     | 81,41       | 89,1               | 100,85              |
| Amonijak, NH <sub>3</sub> (mg/dm <sup>3</sup> )              | 1,0     | 0,3                  | 0,3                       | 0,3         | 0,25               | 0,25                |
| Nitriti, NO <sub>2</sub> <sup>-</sup> (mg/dm <sup>3</sup> )  | 0,05    | 0,015                | 0,015                     | 0           | 0                  | 0                   |
| Nitrati, NO <sub>3</sub> <sup>-</sup> (mg/dm <sup>3</sup> )  | 10,0    | 1,35                 | 0,5                       | 0,45        | 0,45               | 0,45                |
| Hloridi, Cl <sup>-</sup> (mg/dm <sup>3</sup> )               |         | 8,42                 | 8,5                       | 17          | 14,18              | 14,2                |
| Sulfati, SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> (mg/dm <sup>3</sup> ) |         | 72                   | 81,5                      | 77,5        | 23,8               | 30,1                |
| Utrošak KMnO <sub>4</sub> (mg/dm <sup>3</sup> )              |         | 1680                 | 555                       | 94,8        | 42,75              | 14,16               |
| Detergent (anjonski) ABS (mg/dm <sup>3</sup> )               | 0,4     | <0,1                 | <0,1                      | <0,1        | <0,1               | <0,1                |
| Taložne materije (mg/dm <sup>3</sup> )                       |         | 160                  | 0,2                       | 0           | 0                  | 0                   |
| Suspend. materije (mg/dm <sup>3</sup> )                      | 30      | 1555,8               | 54                        | 65,4        | 54                 | 65,8                |
| Suvi ostatak filtrirane vode (mg/dm <sup>3</sup> )           |         | 677                  | 726                       | 451         | 271                | 214                 |
| BPK <sub>5</sub> (mg/dm <sup>3</sup> )                       | 4       | 1260                 | 249                       | 61,9        | 10,13              | 3,55                |
| HPK (iz KMnO <sub>4</sub> ) (mg/dm <sup>3</sup> )            | 12      | 420                  | 138,7                     | 23,7        | 10,68              | 3,54                |
| Mineralna ulja (mg/dm <sup>3</sup> )                         | 0,1     | 0,35                 | 0,025                     | 0,07        | 0,025              | 0,01                |
| Elektroprovodljivost na 20 °C (µS/cm)                        |         | 500                  | 600                       | 400         | 200                | 200                 |
| Fenoli (mg/dm <sup>3</sup> )                                 | 0,001   | 0,013                | 0,007                     | 0,007       | 0,008              | 0,005               |



**PRILOG 4: Spisak slika**

1. **Slika II-1.** Postrojenje za proizvodnju drvenjače i papira u Nemačkoj
2. **Slika II-2.** Šematski prikaz kruženja vode u postrojenju za proizvodnju papira
3. **Slika II-3.** Pojednostavljena šema tokova vode i vlakana u postrojenju za proizvodnju papira
4. **Slika II-4.** Šema kružnog toka i materijalni bilans vode u savremenom postrojenju za proizvodnju papira sa ukupnom potrošnjom vode od 10,5 m<sup>3</sup>/t proizvoda
5. **Slika II-5.** Membranski procesi sa gradijentom pritiska kao pogonskim mehanizmom
6. **Slika II-6.** Pojednostavljena šema procesa previranja (fermentacije)
7. **Slika II-7.** Šematski prikaz rada biološkog reaktora BIOBED<sup>®</sup> EGSB
8. **Slika II-8.** Šematski prikaz tokova otpadne vode i otpadnog mulja koji nastaju u postrojenju za proizvodnju papira
9. **Slika II-9.** Šematski prikaz sastava otpadne vode papirne industrije
10. **Slika II-10.** Prenosni merni uređaj WTW P4 za analizu vode
11. **Slika II-11.** Konfiguracija sistema za jonsku hromatografiju
12. **Slika II-12.** Samoregenerišući supresor Dionex sa prikazom anjonske izmene kroz zidove membrane
13. **Slika II-13.** Hromatogram za standardni rastvor anjona poznatih koncentracijama
14. **Slika II-14.** Uloga hemijske supresije u jonskoj hromatografiji
15. **Slika II-15.** Pretkoncentrisanje uzorka u jonskoj hromatografiji
16. **Slika II-16.** Tehnika direktnog injektiranja pomoću šprica
17. **Slika II-17.** Šema jonskog hromatografskog sistema sa velikom petljom
18. **Slika II-18.** Šema jonske hromatografije sa jonsko-ekskluzionom eliminacijom matriksa
19. **Slika II-19.** Prebacivanje kolona
20. **Slika II-20.** Šema procesa eluiranja korišćenjem tehnike prebacivanja kolona
21. **Slika II-21.** Zastupljenost primene HPLC i IC metode u različitim oblastima
  
22. **Slika III-1.** Jonski hromatograf Dionex DX 300
23. **Slika III-2.** Proizvodni program fabrike kartona Umka
24. **Slika III-3.** Maseni udeli sirovina i hemijskih aditiva u proizvodnji papira
25. **Slika III-4.** Blok dijagram procesa pripreme papirne mase
26. **Slika III-5.** Šema procesa na karton mašini
27. **Slika III-6.** Osnovne faze tokova vode u fabrici kartona
28. **Slika III-7.** Blok dijagram linije za pripremu tehnološke vode
29. **Slika III-8.** Šema tehničko-tehnološke pripreme vode u fabrici Umka
30. **Slika III-9.** Izgled radijalnog taložnika i filterskog polja linije za pripremu tehnološke vode u fabrici kartona Umka
31. **Slika III-10.** Kruženje vode u fabrici (primarni, sekundarni i tercijarni krugotok vode)
32. **Slika III-11.** Šematski prikaz postrojenja za tretman otpadnih voda u fabrici Umka



33. **Slika III-12.** Egalizacioni bazen za otpadne vode i radijalni taložnik sa lamelarnim odvodima prečišćene vode
34. **Slika III-13.** Efikasnost uklanjanja zagađujućih materija iz otpadne vode u fabrici Umka
35. **Slika III-14.** Odnos koncentracija hlorid- i sulfat-jona u sitovoj vodi karton mašine u zavisnosti od sirovine za proizvodnju
36. **Slika III-15.** Odnos koncentracija ukupnih organskih kiselina u sitovoj vodi karton mašine u zavisnosti od sirovine za proizvodnju
37. **Slika III-16.** Sistem za prečišćavanje otpadne vode sa jedinicama za biološki tretman i ultrafiltraciju
  
38. **Slika IV-1.** Reprezentativni hromatogram dobijen za bidestilovanu vodu
39. **Slika IV-2.** Hromatogram za standardni rastvor hlorid-jona koncentracije 75 mg/L
40. **Slika IV-3.** Hromatogram za mešani standard fluorid-, hlorid- i nitrat-jona
41. **Slika IV-4.** Hromatogram za standardni rastvor jona glikolne kiseline koncentracije 50 mg/L
42. **Slika IV-5.** Hromatogram za standardni rastvor jona mravlje kiseline koncentracije 50 mg/L
43. **Slika IV-6.** Hromatogram za standardni rastvor jona sirćetne kiseline koncentracije 50 mg/L
44. **Slika IV-7.** Hromatogram za standardni rastvor jona buterne kiseline koncentracije 50 mg/L
45. **Slika IV-8.** Hromatogram za standardni rastvor jona mlečne kiseline koncentracije 50 mg/L
46. **Slika IV-9.** Hromatogram za smešu standardnih rastvora jona organskih kiselina koncentracije 50 mg/L
47. **Slika IV-10.** Kalibracione prave za pet ispitivanih anjona neorganskih soli u opsegu koncentracija 1,00-300,0 mg/L
48. **Slika IV-11.** Grafički prikaz vrednosti relativne standardne devijacije retencionih vremena (RSD, %) za ispitivane anjone neorganskih soli (n=5)
49. **Slika IV-12.** Grafički prikaz vrednosti relativne standardne devijacije površine pikova (RSD, %) za ispitivane anjone neorganskih soli (n=5)
50. **Slika IV-13.** Srednje vrednosti RSD retencionih vremena i površina pikova ispitivanih anjona neorganskih soli u opsegu koncentracija 1,00-300,0 mg/L
51. **Slika IV-14.** Kalibracione prave za pet ispitivanih anjona organskih kiselina u opsegu koncentracija 25,0-500,0 mg/L
52. **Slika IV-15.** Grafički prikaz vrednosti relativne standardne devijacije retencionih vremena (RSD, %) za ispitivane anjone organskih kiselina (n=5)
53. **Slika IV-16.** Grafički prikaz vrednosti relativne standardne devijacije površine pikova (RSD, %) za ispitivane anjone organskih kiselina (n=5)
54. **Slika IV-17.** Srednje vrednosti RSD retencionih vremena i površina pikova ispitivanih anjona organskih kiselina u opsegu koncentracija 25,0-500,0 mg/L
55. **Slika IV-18.** Sistem kruženja procesne vode u fabrici kartona sa označenim kontrolnim pozicijama za uzorkovanje vode





56. **Slika IV-19.** Hromatogram dobijen za uzorak sitove vode sa formera br. 8
57. **Slika IV-20.** Efikasnost uklanjanja anjona na postrojenju za tretman otpadnih voda za četiri tipa kartona



**PRILOG 5: Spisak tabela**

1. **Tabela II-1.** Promene specifične potrošnje vode i stepena zagađenja okoline u jednom evropskom postrojenju za proizvodnju papira od 1950. do 2003. godine
2. **Tabela II-2.** Specifična potrošnja vode pri proizvodnji različitih vrsta papira
3. **Tabela II-3.** Prednosti i nedostaci recirkulacije vode u proizvodnji papira
4. **Tabela II-4.** Koncentracija isparljivih organskih jedinjenja u postrojenju sa potpuno zatvorenim sistemom kruženja vode i u otvorenom sistemu
5. **Tabela II-5.** Hemijska analiza sitove vode pre i nakon uključivanja tercijarnog krugotoka sa anaerobnim i aerobnim tretmanom otpadnih voda i vraćanjem u proces (eng. zero discharge mill)
6. **Tabela II-6.** Normativi zapremine i kvaliteta otpadnih voda za različite proizvode celulozno – papirne industrije prema Evropskoj direktivi o zaštiti životne sredine u celulozno-papirnoj industriji
7. **Tabela II-7.** Osnovne analitičke metode za određivanje parametara kvaliteta vode
8. **Tabela II-8.** Tehnike predtretmana i čuvanja uzoraka
9. **Tabela II-9.** Uporedni pregled postupaka u jonskoj hromatografiji
  
10. **Tabela III-1.** Rezultati statističke obrade vrednosti sadržaja suspendovanih materija u sirovoj savskoj i tehnološkoj vodi za period oktobar-decembar 2009. godine
11. **Tabela III-2.** Srednje vrednosti parametara kvaliteta tehnološke i sirove savske vode u periodu oktobar-decembar 2009. godine
12. **Tabela III-3.** Srednje vrednosti parametara kvaliteta procesne i otpadne vode u fabrici Umka u periodu oktobar-decembar 2009.
13. **Tabela III-4.** Parametri otpadne vode na ulazu u postrojenje za tretman otpadnih voda u fabrici Umka
14. **Tabela III-5.** Koncentracije organskih kiselina u sitovoj vodi u zavisnosti od sirovine za proizvodnju kartona za zatvoreni krugotok voda
  
15. **Tabela IV-1.** Radni parametri za separaciju i detekciju anjona metodom supresivne jonske hromatografije pod izokratskim uslovima
16. **Tabela IV-2.** Vreme zadržavanja (retenciono vreme) jona neorganskih kiselina
17. **Tabela IV-3.** Vreme zadržavanja (retenciono vreme) jona organskih kiselina
18. **Tabela IV-4.** Površine pikova za standardne rastvore jona neorganskih kiselina
19. **Tabela IV-5.** Površine pikova za standardne rastvore jona organskih kiselina
20. **Tabela IV-6.** Parametri linearnosti ispitivanih anjona neorganskih kiselina
21. **Tabela IV-7.** Vrednosti relativne standardne devijacije (RSD, %) retencionih vremena za ispitivane anjone ( $n=5$ )



22. **Tabela IV-8.** Vrednosti relativne standardne devijacije (RSD, %) površine pikova za ispitivane anjone ( $n=5$ )
23. **Tabela IV-9.** Parametri linearnosti ispitivanih anjona organskih kiselina
24. **Tabela IV-10.** Vrednosti relativne standardne devijacije (RSD, %) retencionih vremena za ispitivane anjone ( $n=5$ )
25. **Tabela IV-11.** Vrednosti relativne standardne devijacije (RSD, %) površine pikova za ispitivane anjone ( $n=5$ )
26. **Tabela IV-12.** Eksperimentalno određene minimalne granice detekcije ispitivanih anjona, MDL (*Method Detection Limit*)
27. **Tabela IV-13.** Radni parametri za separaciju i detekciju anjona neorganskih soli
28. **Tabela IV-14.** Hromatografski parametri za detektovane anjone neorganskih soli
29. **Tabela IV-15.** Tačnost metode (*Recovery*, R) i relativna standardna devijacija (RSD) površina pikova za obogaćene (*spiked*) uzorke ( $n=5$ )
30. **Tabela IV-16.** Koncentracije detektovanih anjona neorganskih soli u procesnoj vodi
31. **Tabela IV-17.** Statistički podaci i ponovljivost metode (RSD vrednosti za površine pikova) ispitivanih anjona neorganskih kiselina u procesnoj i otpadnoj vodi ( $n=5$ )
32. **Tabela IV-18.** Radni parametri za separaciju i detekciju anjona organskih kiselina
33. **Tabela IV-19.** Hromatografski parametri za detektovane anjone organskih kiselina
34. **Tabela IV-20.** Tačnost metode (*Recovery*, R) i relativna standardna devijacija (RSD) površina pikova za obogaćene (*spiked*) uzorke ( $n=5$ )
35. **Tabela IV-21.** Koncentracije detektovanih anjona organskih kiselina u procesnoj vodi
36. **Tabela IV-22.** Statistički podaci i ponovljivost metode (RSD vrednosti za površine pikova) ispitivanih anjona u procesnoj i otpadnoj vodi ( $n=5$ )
37. **Tabela IV-23.** Karakteristike osnovnih tipova kartona u fabrici kartona Umka
38. **Tabela IV-24.** Srednje koncentracije analiziranih anjona u sirovoj i prečišćenoj otpadnoj vodi iz proizvodnje različitih tipova kartona i efikasnost prečišćavanja na POV
39. **Tabela IV-25.** Statistički podaci i ponovljivost metode (RSD vrednosti za površine pikova) ispitivanih anjona u otpadnoj vodi ( $n=5$ )



## **PRILOG 6: Biografski podaci o kandidatu**

Mr Darja B. Žarković, dipl.inž. tehnologije, rođena je 15. 03. 1973. u Zemunu. Nakon završene Pete beogradske gimnazije upisala je Tehnološko-metalurški fakultet u Beogradu, na smeru za Neorgansku hemijsku tehnologiju. Diplomirala je juna 1997. godine ocenom 10 na diplomskom ispitu i srednjom ocenom studija 8,83. Godine 1997. upisuje magistarske studije na Tehnološko-metalurškom fakultetu u Beogradu, na smeru za Zaštitu životne sredine. Od 1997. do 2002. godine radi u preduzeću TEHPRO, kao inženjer zaštite na radu i zaštite životne sredine. Od septembra 2002. godine radi kao stručni saradnik, a od septembra 2004. i kao predavač na Višoj politehničkoj školi u Beogradu (studijski programi: Grafička tehnologija i Zaštita životne sredine). Odbranila je magistarsku tezu aprila 2004. godine na Katedri za analitičku hemiju i kontrolu kvaliteta Tehnološko-metalurškog fakulteta u Beogradu. U julu 2005. godine, Odlukom NN Veća TMF-a izabrana je u naučno zvanje Istraživač saradnik. Danas radi u Visokoj školi strukovnih studija - Beogradska politehnika, kao predavač na studijskim programima Grafička tehnologija, Grafički dizajn i Zaštita životne sredine. Do sada je samostalno ili kao koautor objavila i prezentovala oko 30 naučnih i stručnih radova, jedan udžbenik i nekoliko skripti.

Mr Darja B. Žarković govori engleski jezik, odlično poznaje rad na računaru (*Word, Excel, Corel Draw, Power point, Photoshop*) kao i na instrumentima koji se koriste za karakterizaciju jonskih vrsta u vodenim rastvorima (jonski hromatograf). Član je Srpskog hemijskog društva.

### **Objavljeni naučni radovi i saopštenja koji čine deo doktorske disertacije**

Deo rezultata iz doktorske disertacije mr Darja Žarković je prezentovala naučnoj javnosti u zemlji i inostranstvu publikovanjem jednog rada u istaknutom časopisu međunarodnog značaja (M22), jednog rada u časopisu međunarodnog značaja (M23), jednog rada štampanog u celini na naučnom skupu međunarodnog značaja (M33), tri rada na naučnim skupovima nacionalnog značaja štampana u celini (M63) i jednog udžbenika.

#### **M22 – Rad u istaknutom časopisu međunarodnog značaja**

1. **D.Žarković**, Ž.Todorović, Lj.Rajaković, Simple and cost-effective measures for the improvement of paper mill effluent treatment - a case study, *Journal of cleaner production* **19** (2011) 764-774

#### **M23 - Rad u časopisu međunarodnog značaja**

1. **D.Žarković**, Ž.Todorović, M.Krgović, Lj.Rajaković, Determination of inorganic anions in papermaking waters by ion chromatography, *Journal of the Serbian Chemical Society*, Vol. 74, No. 3 (2009) 301-310



M33 - Rad štampan u celini na naučnom skupu međunarodnog značaja

1. **D.Žarković**, Z.Todorović, A.Onjia, Lj.Rajakovic, M.Krgovic, Ion chromatography usage for inorganic anions determination in papermaking waters, 18<sup>th</sup> International Congress of Chemical and Process Engineering CHISA 2008, Praha, Czech Republic, Book of Summaries 2, strana 452 i CD-ROM of Full texts

M63- Saopštenja na naučnim skupovima nacionalnog značaja štampana u celini

1. **D.Žarković**, Ž.Todorović, A.Onjia, Lj.Rajaković, M.Krgović, N.Acevski, Određivanje sadržaja neorganskih anjona u procesnoj vodi papirne industrije metodom jonske hromatografije, XIII međunarodni simpozijum iz oblasti celuloze, papira, ambalaže i grafike, Zlatibor 2007, Zbornik radova str. 26-29 (2007), ISBN 978-86-7401-242-0
2. **D.Žarković**, Ž.Todorović, A.Onjia, Lj.Rajaković, Mogućnosti primene jonske hromatografije u kontroli kvaliteta voda papirne industrije, Međunarodna konferencija Otpadne vode, komunalni čvrsti otpad i opasan otpad, Vršac 2008, zbornik radova, str. 64-68 (2008), ISBN 13 978-86-82931-24-9
3. **D.Žarković**, Ž.Todorović, Lj.Rajaković, Postrojenje za tretman otpadnih voda fabrike kartona i predlog mera za povećanje efikasnosti prečišćavanja, Međunarodna konferencija Otpadne vode, komunalni čvrsti otpad i opasan otpad, Subotica 2010, zbornik radova, str. 112-116 (2010), ISBN 978-86-82931-34-8

Udžbenik

**D. Žarković**, *Zagađenje i zaštita voda*, VŠSS Beogradska politehnika, ISBN 978-86-7498-037-8, Beograd, 2009.



Прилог 1.

## Изјава о ауторству

Изјављујем да је докторска дисертација под насловом

**JONSKA HROMATOGRAFIJA – RAZVOJ METODE ZA ANALIZU I  
KONTROLU KVALITETA VODE U PROIZVODNJI PAPIRA**

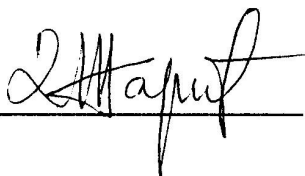
---

---

- резултат сопственог истраживачког рада,
- да нисам кршио/ла ауторска права и користио интелектуалну својину других лица.

У Београду, 25.11.2014.

Потпис

  
\_\_\_\_\_

Прилог 2.

## Изјава о коришћењу

Овлашћујем Универзитетску библиотеку „Светозар Марковић“ да у Дигитални репозиторијум Универзитета у Београду унесе моју докторску дисертацију под насловом:

### JONSKA HROMATOGRAFIJA – RAZVOJ METODE ZA ANALIZU I KONTROLU KVALITETA VODE U PROIZVODNJI PAPIRA

која је моје ауторско дело.

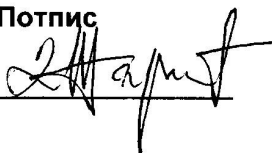
Сагласан/на сам да електронска верзија моје дисертације буде доступна у отвореном приступу.

Моју докторску дисертацију похрањену у Дигитални репозиторијум Универзитета у Београду могу да користе сви који поштују одредбе садржане у одабраном типу лиценце Креативне заједнице (Creative Commons) за коју сам се одлучио/ла.

1. Ауторство
2. Ауторство - некомерцијално
3. Ауторство – некомерцијално – без прераде
4. Ауторство – некомерцијално – делити под истим условима
5. Ауторство – без прераде
6. Ауторство – делити под истим условима

(Молимо да заокружите само једну од шест понуђених лиценци. Кратак опис лиценци дат је на следећој страници.)

Потпис



У Београду, 25. 11. 2014