

**Факултет инжењерских наука Универзитета у Крагујевцу**

**Сара Н. Томић**

**Методологија пречишћавања отпадних вода које се  
јављају у технолошком процесу производње стакла  
мастер рад**

**Крагујевац, 2021.**

**Факултет инжењерских наука Универзитета у Крагујевцу**



**Назив студијског програма: Инжењерство заштите животне средине**

**Ниво студија: Мастер студије**

**Предмет: Инжењерство заштите животне средине**

**Број индекса: 370/2019**

**Сара Н. Томић**

**Методологија пречишћавања отпадних вода које се јављају у  
технолошком процесу производње стакла**

**мастер рад**

**Комисија за преглед одбрану:**

1. Др Вања Шуштершич, ред. проф.
2. \_\_\_\_\_
3. \_\_\_\_\_

Датум одбране: \_\_\_\_\_

Оцена: \_\_\_\_\_

У оквиру овог мастер рада кандидат треба да опише процесе који постоје у технолошком процесу производње стакла, као и технологију која се користи у пречишћавању отпадних вода. Такође, кандидат треба да опише технолошки процес производње стакла (основне, помоћне сировине стакла), да прикаже шеме везане за технолошки процес производње стакла, опише на који начин се врши обрада стакла, изврши анализу утицаја на животну средину и прикаже стање квалитета отпадних вода Српске фарбике стакла пре третмана, као и квалитет након третмана. На крају је неопходно да се изврши процена стања и да предлог мера за побољшање квалитета отпадних вода.

#### Препоручена литература:

- [1] Best Available Techniques (BAT) Reference Document for the Manufacture of Glass Industrial Emissions Directive 2010/75/EU (Integrated Pollution Prevention and Control), <http://eippcb.jrc.ec.europa.eu>
- [2] Glass Alliance Europe, STATISTICAL REPORT 2019-2020, June 2020
- [3] Full Scale Trials of Recycled Glass as Tertiary Filter Media for Wastewater Treatment, Aqua Enviro, Report, 2006.

Крагујевац, 04.03.2021.

Ментор:

Др Вања Шуштершич, ред. проф.

## Садржај:

|                                                        |    |
|--------------------------------------------------------|----|
| 1. Увод .....                                          | 1  |
| 2. Типови стакла .....                                 | 2  |
| 2.1. Сода-кречно стакло .....                          | 2  |
| 2.2. Кристално стакло.....                             | 2  |
| 2.3. Боросиликатно стакло .....                        | 3  |
| 2.4 Специјално стакло .....                            | 3  |
| 3. Производња стакла у ЕУ .....                        | 4  |
| 4. Процеси топљења и рафинирања .....                  | 6  |
| 4.1. Основне активности .....                          | 6  |
| 4.2. Технике топљења.....                              | 6  |
| 5. Типови пећи .....                                   | 8  |
| 5.1. Регенеративне пећи .....                          | 9  |
| 5.2. Конвенционална рекуперативна пећ .....            | 11 |
| 5.3. Пећи за сагоревање кисеоника (Оху).....           | 12 |
| 5.4. Електрична пећ .....                              | 13 |
| 5.5. Комбиноване пећи .....                            | 14 |
| 5.6. Прекидно серијско топљење.....                    | 14 |
| 6. Производња стакла.....                              | 16 |
| 6.1. Амбалажно стакло .....                            | 16 |
| 6.2. Равно стакло .....                                | 19 |
| 6.3. Ваљани поступак (стакло са узорком и жицом) ..... | 21 |
| 6.4. Стакло за домаћинства .....                       | 22 |
| 6.5. Специјално стакло .....                           | 25 |
| 7. Контрола извора емисије из пећи .....               | 27 |
| 7.1. Избор конфигурације пећи .....                    | 27 |
| 7.2. Избор горива (за сагоревање / загревање).....     | 27 |
| 7.3. Повећање енергетске ефикасности .....             | 28 |
| 8. Емисије у ваздух.....                               | 29 |
| 8.1. Контрола емисије азотних оксида (NOx) .....       | 29 |
| 8.2. Примарне мере .....                               | 30 |

|        |                                                                         |    |
|--------|-------------------------------------------------------------------------|----|
| 8.3.   | Секундарне мере .....                                                   | 31 |
| 8.3.1. | Електрофилтери .....                                                    | 31 |
| 8.3.2. | Врећасти филтери .....                                                  | 32 |
| 8.4.   | Контрола емисије сумпор оксида (SO <sub>x</sub> ).....                  | 32 |
| 8.5.   | Контрола емисије хлорида и флуорида .....                               | 34 |
| 8.5.1. | Смањење емисија флуорида и хлорида на месту настанка .....              | 34 |
| 8.6.   | Технике пречишћавања.....                                               | 34 |
| 9.     | Емисије у воду .....                                                    | 35 |
| 9.1.   | Праћење емисија у водама.....                                           | 35 |
| 9.2    | Технике за контролу емисија у воду .....                                | 36 |
| 9.2.1  | Емисије у воду код производње амбалажног стакла .....                   | 37 |
| 9.2.2  | Емисије у воду код производње равног стакла .....                       | 38 |
| 9.2.3  | Емисије у воду код проиводње континуираних нити стаклених влакана ..... | 38 |
| 9.2.4  | Емисија у воду код производње стакла за домаћинства.....                | 39 |
| 9.2.5  | Емисија у воду код производње специјалног стакла .....                  | 40 |
| 9.2.6  | Емисија у воду код производње минералне вуне.....                       | 40 |
| 9.3    | Емисија у површинске воде и канализацију .....                          | 41 |
| 9.4    | Контрола емисија у воду.....                                            | 41 |
| 10.    | Отпадне воде у „Српској фабрици стакла” а.д. Параћин.....               | 43 |
| 10.1.  | Третман отпадних вода .....                                             | 45 |
| 10.2.  | Постројење за третман отпадних вода .....                               | 46 |
| 10.3.  | Емисије отпадних вода.....                                              | 49 |
| 10.4.  | Утицај на квалитет водних тела .....                                    | 50 |
| 10.5.  | Контрола и мерење .....                                                 | 50 |
| 11.    | Закључак .....                                                          | 52 |
| 12.    | Литература.....                                                         | 53 |

## **Резиме**

У овом мастер раду су описани поступци производње разних типова стакла, које технике се користе при топљењу, а затим и који типови пећи постоје. Затим је извршен преглед емисија у ваздух, где су посебно анализирани аспекти емисија азотних и сумпорних оксида и које се мере спроводе за смањење истих. Такође је извршен преглед емисија загађујућих материја у воду, а које се јављају при производњи разних врста стакла, као и које се технике користе за контролу емисије у воду. На крају је дат пример отпадних вода и њихов третман у „Српској фабрици стакла“ а.д. Параћин.

**Кључне речи:** третман вода, стакло, емисије, технолошки процес

## **Abstract**

In this master thesis are describe the procedures for production of various types of glass, which techniques are used in melting, and what types of furnaces exist. Then, the analysis of air emissions was performed, where the aspects of nitrogen and sulfur oxide emissions were specially analyzed and what measures are being taken to reduce them. There was also an overview of pollutant into water, which occur in the production of various types of glass, as well as what techniques are used to control emission into water. Finally, an example of wastewater treatment in the „Serbian glass factory“ a.d. Paracin was given.

**Key words:** water treatment, glass, emission, technical process

## 1. Увод

Индустрија стакла изузетно је разнолика, како у производима који се праве, тако и у односу на примењене производне технике. Производи се крећу од сложених ручно рађених оловних кристалних пехара до огромних количина равног стакла произведеног за потребе грађевинарства и аутомобилску индустрију. Технике производње се разликују од примене малих пећи са грејањем на струју до укрштених регенеративних пећи у сектору производње равног стакла, где може да се производи и до 1000 тона дневно. Шира индустрија стакла такође укључује велики број мањих постројења чија је продукција мања од 20 тона дневно.

Готово 80% индустријске производње испоручује се другим индустријама, а индустрија стакла у целини је веома велика и првенствено се односи на примену у грађевинској индустрији и индустрији хране и пића. Међутим, ова општа слика није иста за све компоненте, јер неке од мањих компанија производе техничке и потрошачке производе велике вредности.

Главни еколошки изазови за индустрију стакла су емисије у ваздух и потрошња енергије. Израда стакла је високотемпературна, енергетски интензивна активност, што резултира емисијама од процеса сагоревања и високотемпературне оксидације атмосферског азота, односно сумпор-диоксида, угљен-диоксида и азотних оксида. Емисије из пећи такође садрже прашину која настаје углавном од процеса испаравања и накнадне кондензације испарљиве серије материјала.

Емисије у водно окружење су релативно ниске и неколико је главних проблема који су специфични за индустрију стакла. Међутим, постоје проблеми са загађењем воде у неким од сектора. Нивои чврстог отпада су такође генерално ниски, а спроведене су многе иницијативе за смањење стварања отпада и за рециклажу кућног и потрошачког отпада.

Генерално, сировине за израду стакла су лако доступне, релативно безопасне, природне или су то супстанце које је створио човек. Нема већих еколошких проблема повезаних са стварањем залиха сировина, па су самим тим и нивои отпада врло ниски.

Многи сектори у индустрији стакла користе велике континуиране пећи са типичним животним веком од 10 - 12 година, а у неким случајевима и до 20 или више година. Ове пећи представљају велику капиталну инвестицију и континуирани рад пећи и периодично одржавање захтевају значајна улагања у сам процес.

## 2. Типови стакла

Стакло је супстанца променљивог састава. Најчешћа подела је подела по хемијском саставу и ту се јављају четири групе:

- сода-кречно стакло,
- кристално стакло,
- боросиликатно стакло (ватростално),
- посебно стакло.

Прве три групе чине преко 95% свих производа од стакла. Хиљаде формулација специјалног стакла чине свега 5% укупне производње стакла. Са малим изузецима, већина стакла је на бази силиката, чија је главна компонента силицијум диоксид ( $\text{SiO}_2$ ). Камена вуна је изузетак из ове класификације типова стакла, јер њен типичан састав не одговара ниједној од ових категорија [1].

### 2.1. Сода-кречно стакло

Већина производа имају сличан састав. Типичан састав сода-кречног стакла може се представити као 71-85% силицијум-диоксида ( $\text{SiO}_2$  добијен углавном из песка), 12-16% натријум-оксида ( $\text{Na}_2\text{O}$  из сода пепела -  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ ), 10-15% калцијум-оксида ( $\text{CaO}$  из креча -  $\text{CaCO}_3$ ) и мали нивои других компоненти који су дизајнирани да стаклу дају специфична својства. У неким формулацијама, део калцијум или натријум оксида се замењује магнезијум-оксидом ( $\text{MgO}$ ) и калијум-оксидом ( $\text{K}_2\text{O}$ ). Сода кречно стакло се користи за производњу боца, тегли, амбалажног стакла, посуђа, и стакла за прозоре. Најважније својство је одлична транспарентност стакла због које се и користи у равном стаклу и производима који захтевају прозирност. Такође има глатку површину која је у великој мери хемијски инертна, па се лако чисти и нема утицаја на укус производа који се налази у стакленој амбалажи. Ова врста стакла није погодна за примене где су екстремне или брзе промене температуре [1].

### 2.2. Кристално стакло

Оловни оксид може се искористити да се примени уместо већег дела калцијум-оксида за производњу стакла. Типичан састав је 54-65% ( $\text{SiO}_2$ ), 25-30% оловни-оксид ( $\text{PbO}$ ), 13-15%  $\text{Na}_2\text{O}$  или  $\text{K}_2\text{O}$  и још неке мале компоненте. Овај тип формулације са оловним-оксидом преко 24% производи стакло са великом густином и рефракцијом, а самим тим даје и одличан сјај и звучност, као и одличну обрадивост која омогућава широку разноврсност облика и украса. Типични производи су висококвалитетне чаше за пиће, чиније и украсни предмети. Оловни-оксид може бити делимично или у потпуности замењен баријум, цинк или калијум оксидом у стаклу који имају мањи сјај или мању густину од стакла са оловним оксидом [1].

### 2.3. Боросиликатно стакло

Може се сматрати да боросиликатно стакло садржи бор оксида и силицијум оксид. Типичан састав је 70-80%  $\text{SiO}_2$ , 7-15%  $\text{B}_2\text{O}_3$ , 4-8%  $\text{Na}_2\text{O}$  или  $\text{K}_2\text{O}$  и 2-7% алуминијум-оксид ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ). Стакло са овом формулацијом има велику отпорност на хемијску корозију и температурне промене. Примена овог стакла се налази у проиводњи лабораторијске опреме, фармацеутских посуда, посуђа за кување и плоча за рерну. Боросиликатно стакло се такође примењује за производњу стаклених влакана [1].

### 2.4 Специјално стакло

Ово је веома разноврсна групација која покрива производе који се производе у малим количинама, производе велике вредности чији се састав разликује у зависности од потребних својстава производа. Неке од примена укључују: специјалне боросиликатне производе, оптичко стакло, стакло за електротехнику и електронику, катодне цеви, предмети од силицијум диоксида, ренгенске цеви, ЛЦД панели, електроде и стаклене керамике [1].



а)



б)



ц)



д)

Слика 2.1. Типови стакла

а) обично стакло, б) кристално стакло, ц) боросиликатно стакло, д) специјално (оптичко) стакло

### 3. Производња стакла у ЕУ

Данас се у индустрији стакла за различите потребе производе следеће врсте стаклених производа:

- стаклена амбалажа (боце, тегле, посуде за паковање козметичких и медицинских производа, и др.);
- равна стакла (прозорска стакла, ливена стакла, огледала, обојена стакла и специјална стакла);
- стаклена влакна;
- стакла за светиљке;
- специјална, техничка и остала стакла (армирано стакло, каљено стакло, ламинарно стакло и др.).

Производња стакла у Европској унији је у 2019. години достигла 37,2 милиона тона, што је за 1,8% више у односу на производњу у 2018. години. Поред Кине и Северне Америке производња у Европи је једна од највећих у свету. Највећи произвођачи производа од стакла у Европи су Немачка, затим Француска, Шпанија и Италија. На слици 3.1. дат је приказ производње стакла у периоду од 2005. до 2019. године.



Слика 3.1. Производња стакла у ЕУ у периоду од 2005-2019. год.

Број запослених у овом сектору се стабилизовао од 2013., и он у Европској унији износи око 186 хиљада запослених. Највише запослених је у сектору амбалажног стакла, чак 45%, док је најмање запослених у сектору за производњу ојачаних стаклених влакана (Слика 3.2.).



*Слика 3.2. Број запослених у сектору производње стакла*

Наша земља је у 2019. извезла око 148 хиљада тона, што чини око 4,75% од укупне производње у ЕУ. Највише се извезло амбалажног и равног стакла, 7,84% и 6,10% респективно. Србија је увезла из Европске уније у 2019. години око 54 хиљаде тона стакла. Највише смо увезли амбалажног стакла [2].

## 4. Процеси топљења и рафинирања

### 4.1. Основне активности

Температура потребна за топљење и прочишћавање стакла зависи од тачне формулације стакла, али се углавном креће између 1300°C и 1650°C, при чему је неопходно да се загрева пламеном до 2000°C. Сагоревањем фосилних горива ослобађају се производи сагоревања, односно угљен-диоксид, водена пара и сумпор-диоксид. Азот оксиди (NO<sub>x</sub>) настају од оксидације азота на високој температури који је садржан у ваздуху за сагоревање.

Како се материјали загревају, влага испарава, а неке од сировина се распадају и гасови који су заробљени у сировинама беже. Затим, како температура расте даље, силицијум оксид из песка комбинује се са натријум карбонатом и другим смешама сирових материјала да би створио силикат, ослобађајући даље угљен-диоксид. Поред тога хидрати, карбонати, нитрати и сулфати у похрањеним материјалима се разлажу дајући воду, угљен-диоксид, азотне оксиде и сумпорне оксиде.

Мехурићи који се јављају при топљењу стакла могу довести до оштећења. Неопходно је добити хомогено топљење за оптимизацију физичких својстава. Додавањем хемијских средстава уклањају се гасовити мехурићи и потпомаже се процес хомогенизације. Најчешће средство које се користи је натријум сулфат који се разлаже на натријум оксид ослобађајући гасовите оксиде сумпора (SO<sub>x</sub>) и кисеоника. Остала средства за завршну обраду укључују угљеничне материјале и оксиде арсена и антимона који се користе за производњу посебног стака. Такође се користи натријум нитрат и калцијум сулфат. У фази кондиционирања, нижа температура доводи до поновног упијања свих преосталих мехурића у растопљену масу. Истовремено, растопљена маса се полако хлади на радну температуру између 900 °C и 1300 °C [3].

### 4.2. Технике топљења

У овом делу приказане су најважније технике топљења које се користе у индустрији стакла. Избор техника топљења зависи од бројних фактора, али посебно од потребног капацитета, типа стакла, цене горива, постојеће инфраструктуре и еколошких перформанси. На пример, најчешће се користе следећи критеријуми при одабиру пећи за топљење:

- За инсталације великог капацитета (> 500 t/дневно) скоро се увек користе регенеративне пећи са укрштеним сагоревањем.
- За инсталације средњег капацитета (100 до 500 t/дневно), чешће се користе регенеративне завршне пећи, мада пећи са унакрсним сагоревањем, рекуперативне јединице за топљење, а у неким случајевима и пећи за сагоревање кисеоника (Оху) или електрични топионици се такође могу користити према потреби.
- За инсталације малог капацитета (25 до 100 t/дневно), се углавном користе рекуперативне јединице за топљење, електрични топионици и топионици на оксид гориво.

Пећи су обично дизајниране за топлeње велике количине стакла, током типичног животног века (10 - 12 година), а у неким случајевима (од 20 или више година) се количине крећу у распону од 20 до 1000 тона стакла дневно. Стакло се налази у резервоару изграђеном од одговарајућих блокова ватросталног материјала, углавном правоугаоног облика, који је затворен засвођеним плафоном или круном. Електричне пећи су обично квадратне са равним плафоном и отворене на једној страни. Ватростални блокови се одржавају у положају помоћу спољног челичног оквира. У употреби се налази велики број различитих дизајна пећи и они се обично разликују у погледу начина загревања, система предгревања ваздуха за сагоревање и позиционирања горионика. Израда стакла је врло енергетски интензивна активност и избор извора енергије, грејна техника и метода рекулперације топлоте су од централног значаја за дизајн пећи. Такође, адекватним избором ових елемената утиче се и на еколошке перформансе и енергетску ефикасност поступка топлeња. Три главна извора енергије за израду стакла су природни гас, мазут и струја. У првој половини 20. века многи стаклари су користили гас који је настао реакцијама ваздуха и воде са угљем на високим температурама. Употреба природног гаса се повећава у индустрији стакла због своје економичности, високе чистоће и лакоће контроле и чињеница да не постоји захтев за складишним објектима. У поређењу са лож уљем примена гаса је повезана са нижим емисијама сумпор-диоксида и  $\text{CO}_2$ , али је често повезана и са већим емисијама  $\text{NO}_x$ .

У индустрији се генерално сматра да пламен нафте више зрачи од пламена гаса, али даје бољи пренос топлоте. Поред тога, различити топлотни капацитети отпадних гасова доводе до различитих губитака енергије кроз димни гас, у поређењу гас - лож уље. С друге стране, мазут који се користи за процес топлeња захтева предгревање, од 110 - 120°C, како би се добио довољно низак ниво вискозности за пренос, транспорт и убризгавање (распршивање) кроз млазнице горионика. Многе велике пећи су опремљене да раде и на природни гас и на мазут. Уколико би се извршила промена горива неопходна је само директна промена горионика. Главни разлог периодичне промене између примене гаса и мазута су превладавајуће релативне цене горива. Да би се побољшала контрола уноса топлоте, није реткост да пећи на гас користе за сагоревање мазут у једном или два отвора. Такође употреба мешавине мазута и гаса постаје све чешћа; у овом случају се примењује одговарајући појединачни горионик.

Трећи уобичајени извор енергије за производњу стакла је електрична енергија. Струја се може користити било као главни извор енергије или у комбинацији са фосилним горивима.

Електрична енергија се може користити за снабдевање енергијом на три начина и то као:

- отпорно загревање, где струја пролази кроз растопљено стакло,
- индукцијско грејање, где је топлота индукована променом магнетног поља у окружењу;
- и употребом грејних елемената.

Отпорно грејање је једина техника која је нашла комерцијалну примену у индустрији стакла [3].

## 5. Типови пећи

Данас се у употреби налази велики број различитих дизајна пећи и они се обично разликују једни од других у методама грејања, систему предгревања ваздуха за сагоревање и позиционирању горионика. Главни типови пећи описани су у табели 5.1., у којој су приказане и неке од њихових главних предности и недостатака. Време задржавања материјала у пећи обично износи 24 сата за контејнерске пећи и 72 сата за стаклене пећи.

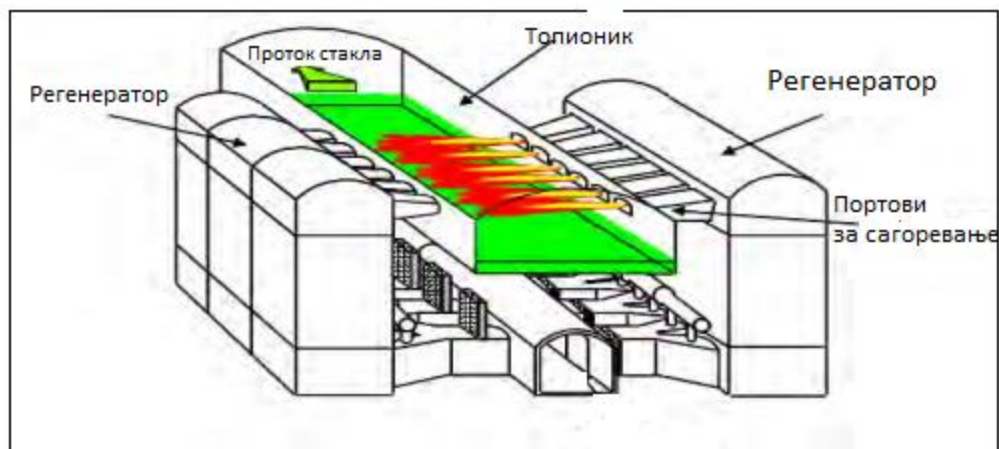
Табела 5.1. Приказ главних типова пећи и њихове предности и мане

| Пећ                               | Принцип рада                                                                                                     | Предности                                                                                                                                | Мане                                                                                                                             |
|-----------------------------------|------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| Регенеративна унакрсно запаљива   | Отпадни гасови загревају „регенерационе“ коморе кроз које је ваздух за сагоревање прошао и тако загрејао коморе. | Ваздух за сагоревање се загрева до 1400 °C. Висока топлотна ефикасност. Могу да се контролишу температуре у пећи. Могуће су и веће пећи. | Тенденција ка већим нивоима NOx него пећи запаљиве на крају. Мање ефикасна по потрошњи горива од пећи које су запаљиве на крају. |
| Регенеративна, запаљива на крају  | Сличан принцип као код регенеративно унакрсно запаљивих.                                                         | Јефтинија него регенеративно унакрсно запаљиве пећи.                                                                                     | Мања контрола температуре пећи у поређењу са регенеративно унакрсно запаљивим пећима. Минимална наруџбина је 450 тона по дану.   |
| Рекуперативна (јединица топионик) | Отпадни гасови стално пролазе преко измењивача топлоте кроз који пролази ваздух за сагоревање.                   |                                                                                                                                          | Ваздух за сагоревање је обично загрејан до 800 °C. Мале пећи.                                                                    |
| LoNox топионик                    | Плитке пећи. Користе се загрејани сирови материјали и загрејан ваздух за сагоревање.                             | Може да ради на нижим температурама. Мала емисија NOx (мање од 1kg по тони растопљеног стакла)                                           | Више од 70% отпадног стакла у сировом материјалу.                                                                                |
| Електрични топионик               | Грејање електродама                                                                                              | Мала количина отпадних гасова. Висока термална ефикасност услед мањих губитака температуре.                                              | Мале пећи услед цене струје у поређењу са фосилним горивима. Укупни биланс је CO <sub>2</sub> неповољан.                         |
| Лонац пећи, дневни резервоари     | Користе се за топљење специфичних серија                                                                         |                                                                                                                                          | Мање од 20 тона по дану.                                                                                                         |
| Флексибилни топионици             | Користе се за топљење специфичних серија. Користи се комбинација струје и гасова за загревање.                   |                                                                                                                                          | Мање од 20 тона по дану.                                                                                                         |

|                              |                                                                                         |                                                                                           |                                                                                      |
|------------------------------|-----------------------------------------------------------------------------------------|-------------------------------------------------------------------------------------------|--------------------------------------------------------------------------------------|
| Пећи за сагоревање кисеоника | Користи се висок проценат кисеоника, у односу на 21% кисеоника у ваздуху за сагоревање. | Смањује количину отпадних гасова до 85%. Потенцијал за смањење коришћења фосилних горива. | Отпадни гасови захтевају хлађење. Захтевају инфраструктуру за снабдевање кисеоником. |
|------------------------------|-----------------------------------------------------------------------------------------|-------------------------------------------------------------------------------------------|--------------------------------------------------------------------------------------|

## 5.1. Регенеративне пећи

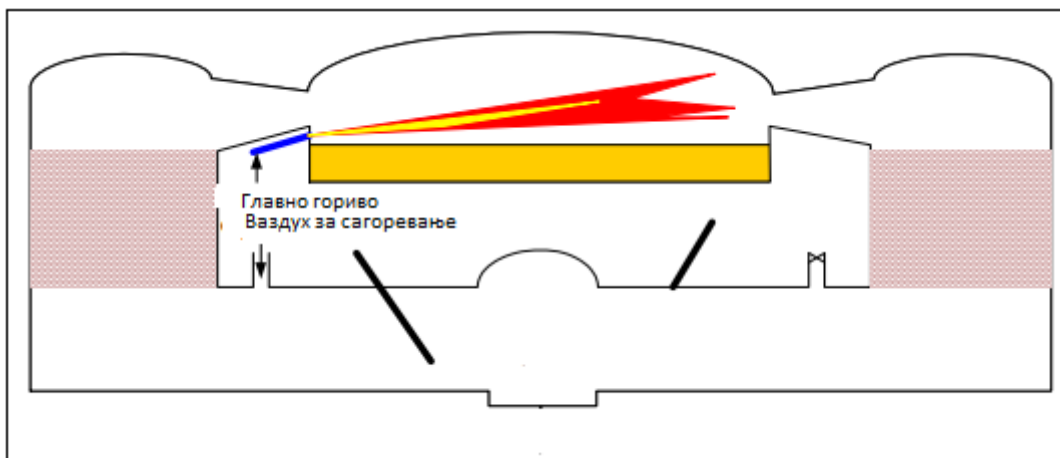
Термин „регенеративне“ односи се на облик система за рекуперацију топлоте који се користи у производњи стакла. Горионици који сагоревају фосилна горива обично се налазе у или испод отвора за сагоревање ваздуха или отпадног гаса. Врелина отпадних гасова се користи за загревање ваздуха пре сагоревања. То се постиже преношењем отпадних гасова кроз комору која садржи ватростални материјал, који апсорбује топлоту. Пећ истовремено пали само један од два сета горионика. После унапред одређеног периода, обично 20 минута, циклус ложења пећи се обрне и ваздух за сагоревање пролази кроз комору претходно загревану отпадним гасовима. Регенеративна пећ има две регенеративне коморе. Док се једна комора загрева отпадним гасовима из процеса сагоревања, у другој се врши предгревање долазног ваздуха за сагоревање. Типичне температуре предгревања ваздуха (у зависности од броја прикључака) обично су у опсегу од 1200 - 1350 °C, понекад и до 1400 °C.



Слика 5.1.1. Регенеративна пећ са унакрсним сагоревањем

У унакрсној регенеративној пећи, отвори за сагоревање и горионици су постављени дуж бочне стране пећи, коморе регенератора налазе се са обе стране пећи и повезане су са пећи преко врата. Пламен пролази изнад растопљеног материјала директно у супротне отворе. Број коришћених портова (до осам) зависи од функције, величине и капацитета пећи. Неке веће пећи могу имати подељене регенеративне коморе, за сваки отвор горионика понаособ.

Ова врста дизајна која ефикасно користи више пламеника посебно је погодна за веће инсталације, олакшавајући разлике температуре дуж пећи неопходне за подстицање потребних конвекционих струја у топљењу стакла.

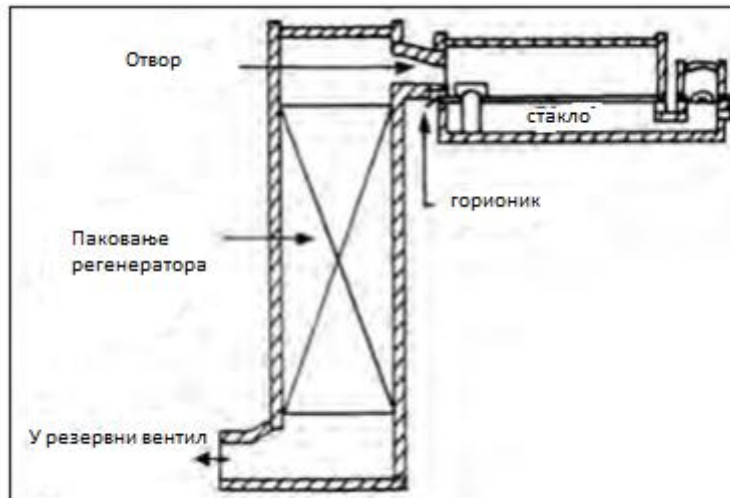


Слика 5.1.2. Пресек регенеративне пећи

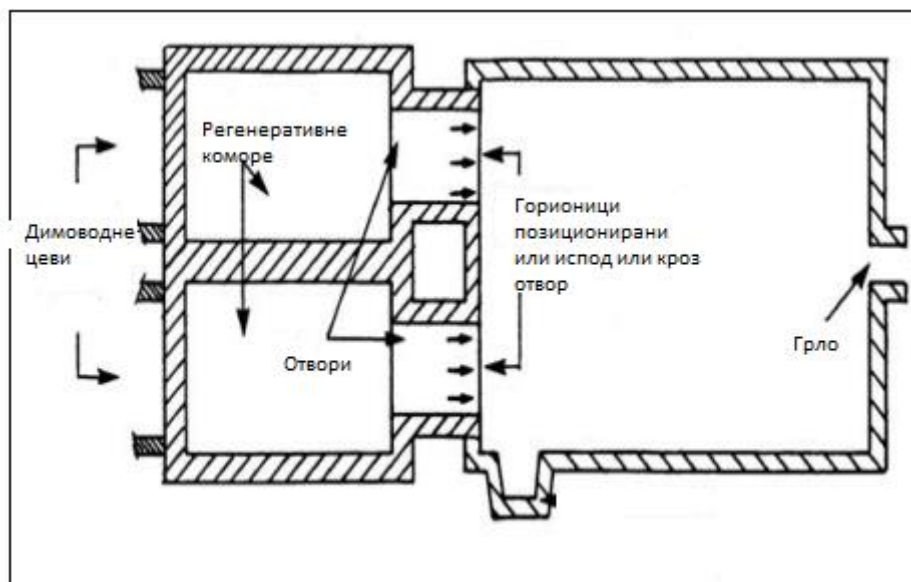
У регенеративној пећи која је на крају запаљива принципи рада су исти, међутим, те две регенеративне коморе су смештене на једном крају пећи, свака са по једним отвором. Пламен формира U облик који се враћа у суседну комору регенератора кроз други отвор. Ова конструкција омогућава нешто исплативији систем регенератора од унакрсне конструкције, али има мање флексибилности за подешавање опсега температуре пећи и самим тим се мање користи код већих пећи.

Генерално, пећи које имају горионик на једном крају су енергетски ефикасније од унакрсних пећи из два главна разлога:

Прво, број прикључака за горионике је мањи, смањујући количину губитка енергије кроз отворе, а који могу бити прилично високи. Друго, време задржавања гасова сагоревања у пећима са гориоником на крају је више него код унакрсне пећи, што омогућава више времена да пламен зрачи енергију на шаржни покривач када се стакло топи.



Слика 5.1.3. Шематски приказ регенеративне пећи са једним пролазом на крају



Слика 5.1.4. Приказ плана пећи са горионицима на једном крају

Већина конвенционалних постројења има пећи са регенерацијом са завршним или унакрсним горионицима. Температуре предгревања се крећу у распону од 1300 - 1350°C, са вишим вредностима до 1400 °C, што доводи до врло високе топлотне ефикасности [3], [4].

## 5.2. Конвенционална рекуперативна пећ

Рекуператор је још један уобичајени облик система за рекуперацију топлоте који се обично користи за мање пећи. У овом типу долазни хладни ваздух се индиректно загрева помоћу континуираног протока отпадног гаса кроз метални (или, изузетно, керамички) измењивач топлоте. Температуре предгревања ваздуха су ограничене на око 800°C за металне рекуператоре и топлота добијена овим системом је нижа него за регенеративну

пећ. Енергетска ефикасност се може повећати додатним системима за рекуперацију топлоте отпадних гасова, било за загревање сировина или за производњу паре. Међутим, последица је та да је специфични капацитет топлјења конвенционалних рекуперативних пећи ограничен на  $2 \text{ t/m}^2$  на дан, у поређењу са типично  $3,2 \text{ t/m}^2$  на дан за регенеративну пећ.

Овај недостатак топлјења може се делимично надокнадити употребом електричног појачивача. Иако првобитно јединице пећи за топлјење (или директно пећи) нису биле нужно опремљене рекуператорима, данас се искључиво они користе и појам „јединица за топлјење“ је постао синоним за конвенционалну рекуперативну пећ. Горионици се налазе дуж сваке бочне стране пећи. Створени конвективни проток ће довести до стварања врућих гасова за сагоревање изнад релативно хладног шаржног покривача, пре него што гасови изађу из комора за сагоревање кроз издувни отвор. То би омогућило максималан пренос топлоте и на тај начин се остварује топлјење стакла.

Ова врста пећи се првенствено користи тамо где је потребна велика флексибилност рада са минималним почетним капиталним улагањем, посебно тамо где је обим пословања мали, како би употреба регенератора била економски исплатива. Рекуперативне пећи су погодније за мале капацитете, иако се користе и пећи већег капацитета (до 400 тона дневно) [3].

### 5.3. Пећи за сагоревање кисеоника (Оху)

Ова техника подразумева замену ваздуха за сагоревање кисеоником (чистоћа > 90%). Уклањање већине азота из атмосфере сагоревања смањује запремину отпадних гасова који се готово у целини састоје од угљен-диоксида и водене паре, до око две трећине. Стога су могуће уштеде енергије јер грејање атмосферског азота није потребно до температуре пламена. Стварање топлотног  $\text{NO}_x$  је у великој мери смањено, јер је једини азот присутан у атмосфери сагоревања је остатак азота у кисеонику, азот у гориву, азот из распадања нитрата и из било ког паразитског ваздуха.

Генерално, пећи на Оху гориво имају исти основни дизајн као и мале пећи са производним капацитетом до 40 тона дневно и имају вишеструке бочне горионике и један отвор за издувни гас. Међутим, у пећима дизајнираним за сагоревање кисеоника се не користе системи за рекуперацију топлоте за загревање довода кисеоника у горионике.

Иако је технологија сагоревања Оху горива добро успостављена за неке секторе стакларске индустрије (нпр. стаклена влакна са континуалним влакнима, неке посебне врсте стакла), и даље се сматра технологијом у развоју због потенцијално високих финансијских ризика. Међутим, предузимају се значајни истраживачки подухвати и ова техника постаје све шире прихваћена како се број постројења повећава.

## 5.4. Електрична пећ

Електрична пећ се састоји од ватросталне обложене кутије ослоњене на челични оквир са електродама убаченим било са стране, са врха или, обично, са дна пећи. Енергија за топљење обезбеђује се отпорним загревањем док струја пролази кроз растопљено стакло. Међутим, неопходно је користити фосилна горива када се пећ покрене. Пећ ради непрекидно и има животни век између 2 и 7 година. Врх растопљеног стакла прекривен је слојем шаржног материјала, који се постепено топи одоздо према горе, па отуда и назив топионик са хладним врхом. Додаје се свеж шаржни материјал до врха пећи, обично транспортним системом који се креће по целој површини. Већина електричних пећи су опремљене системима врећастих филтера и прикупљени материјал се рециклира у топионику.

Техника се обично примењује у малим пећима, посебно за посебне врсте стакла. Главни разлог томе је што се топлотна ефикасност пећи на фосилна горива смањује са величином пећи и губици топлоте по тони растопине из малих пећи могу бити прилично високи. Губици топлоте од електричне пећи су много нижи за мање пећи, а разлика у трошковима топљења између електричног загревања и загревања на фосилна горива је мања него код већих пећи.

Остале предности електричног топљења за мале пећи укључују ниже трошкове поновне изградње, олакшан рад и боље еколошке перформансе у погледу директних емисија. Пуна економска и еколошка процена треба да укључи у разматрање и индиректне емисије.

Постоји горња граница економске исплативости електричних пећи, која је уско повезана са ценом електричне енергије у односу на фосилна горива. Електричне пећи обично постижу веће стопе топљења по квадратном метру пећи и бољу топлотну ефикасност (засноване на енергији која се испоручује у пећ, а не на примарној енергији неопходаној за производњу електричне енергије) и она је два до три пута већа у односу на пећи на фосилна горива.

Међутим, за веће пећи то често није довољно да би се надокнадили већи трошкови електричне енергије. Одсуство сагоревања у електричном топљењу значи да су количине отпадних гасова изузетно ниске, што резултира ниским преносом честица и смањеном величином било које секундарне опреме. Емисије испарљивих компонената шарже су знатно ниже него код конвенционалних пећи због смањеног протока гаса и апсорпције и реакције гасовитих емисија у шаржном покривачу. Главна гасовита једињења су угљен-диоксид и угљенични шаржни материјал.

Електрично топљење се врши употребом натријум нитрата или калијум нитрата у шаржном материјалу. Општи став у индустрији стакла је да је нитрат потребан у електричним пећима да би се обезбедио потребан оксидациони услов за стабилан, сигуран и ефикасан производни процес. Проблем нитрата је у томе што се он распада у пећи при чему се ослобађа азотни оксид. То није случај са свим стаклом које се производи електричним топљењем. На пример, за високотемпературну изолациону стаклену вуну не захтева се употребу нитрата [3],[4],[5],[6].

## 5.5. Комбиноване пећи

Постоје два главна приступа при коришћењу ове технике:

- Када је ложење претежно на фосилна горива са додатним електричним грејањем (електрично појачавање),
- или претежно електрично грејање са потпором на фосилна горива.

Електрично појачавање је метода локалног додавања топлоте стакленој растопини у пећи за топљење пропуштањем електричне струје кроз електроде које су постављене у бочним зидовима (хоризонталне електроде) или кроз дно резервоара (вертикалне електроде). Углавном се користе штапичасте електроде, али се електродне плоче примењују и у индустрији стакла. Ова техника се обично користи у пећима на фосилна горива. Може се инсталирати док је пећ у употреби а често се користи као подршка пећи када јој се приближи крај радног века, или за повећање капацитета постојеће пећи.

Електрично појачавање се такође може користити за смањење директних емисија заменом електричног грејања које се користи у процесу сагоревања. Обично се 5 до 20% укупне унете енергије обезбеђује електричним појачавањем иако се могу постићи и веће цифре.

Међутим, висок ниво електричног појачања не се користи као дугорочна опција за основни ниво производње због високих оперативних трошкова повезаних с њим. Променљиви нивои електричног појачања се често користе у обојеном стаклу због лошег преноса топлоте зрачења у зеленој и јантарној боји стакла. У случају електричног појачавања, електроде пружају додатну топлоту, посебно у доњем делу слојева стакла који се топи у резервоару.

Мање коришћена техника је употреба гаса или мазута као помоћног горива за пећ са електричним грејањем. То укључује испаливање пламена по површини шаржног материјала за додатно загревање материјала и помаже процесу топљења. Техника се понекад назива прекомерним загревањем и често се користи за 100% превазилажење неких оперативних потешкоћа код електричног топљења [3],[6].

## 5.6. Прекидно серијско топљење

Тамо где су потребне мање количине стакла, нарочито ако се формулација стакла редовно мења, може бити неекономично руковати континуалном пећи. У овим случајевима, лонац пећи или дневни резервоари се користе за топљење одређених серија сировина.

Међутим, постоји низ примера у секторима за посебно амбалажно стакло и специјално стакло, са капацитетима изнад 20 тона по дану где се на истој инсталацији изводи више операција. Лончана пећ је обично израђена од ватросталне опеке за

унутрашње зидове, силикатне опеке за засвођене круне и изолационе цигле за спољне зидове. У основи се лончана пећ састоји од доњег дела одељка за предгревање ваздуха за сагоревање (било регенеративни или рекуперативни систем) и горњег дела који држи лонац и служи као комора за топљење. Горњи део држи шест до дванаест ватросталних глинених лонаца, у којима се могу топити различите врсте стакла.

Постоје две врсте лонаца: отворени и затворени. Отворени лонци немају врхове, а стакло је отворено за атмосферу пећи. Затворени лонци су затворени и једини отвор је пролаз за регулисање температуре. Са отвореним лонцима температура се контролише подешавањем ложења пећи, док код је затворених лонаца ложење константно, а температура се контролише отварањем или затварањем отвора. Капацитет сваког лонца је обично у распону од 100 до 500 kg, са животним веком од 2 до 3 месеца под непрекидним радом.

Пећ се загрева 24 сата сваког дана, али температура варира (само температура стакла за затворене лонце) према фази производног циклуса. Током топљења, температура је између 1300 и 1600 °C, у зависности од врсте стакла, а током уклањања и обраде стакла, температура пећи је у распону од 900 до 1200 °C.

Дневни резервоари имају веће капацитете и они се крећу у распону од 10 тона дневно. Структурно више личе на четвороугаону конвенционалну пећ, али се и даље свакодневно пуне шаржом. Топљење се обично врши ноћу а стакло иде у производњу следећег дана, омогућавају промену врсте стакла на кратко време и првенствено се користе за обојено стакло, кристално стакло и меко специјално стакло [1].

## 6. Производња стакла

Производња стакла обухвата широк асортиман производа са различитим спецификацијама и применама. У наставку су описане неке од врста стакала.

### 6.1. Амбалажно стакло

Производња амбалажног стакла на бази сода-креч и модификоване формулације сода-креч у потпуности је аутоматизован процес. Најважнији параметри које треба узети у обзир приликом дизајнирања процеса су:

- врста и капацитет пећи (укључујући регенераторе),
- мешавина доступних извора енергије (нафта, гас, електрична енергија),
- предвиђена потрошња стакла и потребна свестраност (боје, тежина и облик готових производа, итд.).

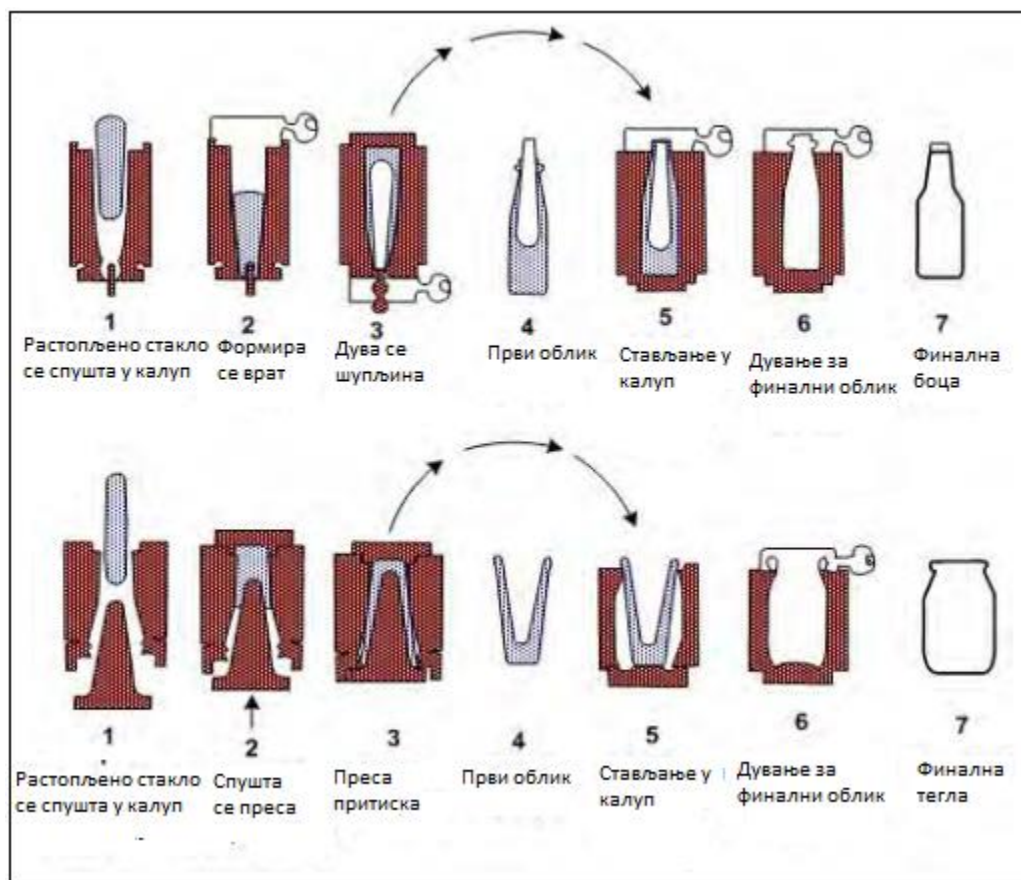
Најтипичнија и најчешће коришћена техника топљења за индустрију амбалажног стакла је крајња ложива регенеративна пећ због широког опсега топљења и велике примене. Највише коришћени капацитет пећи је 300 - 350 тона дневно. Стаклене посуде се производе у двостепеном процесу обликовања помоћу технике пресовања и дувања. Пет је основних фаза аутоматске производње боца:

1. добијање комада растопљеног стакла на тачној маси и температури,
2. обликовање примарног облика у првом калупу (празном калупу) притиском са компримованим ваздухом (ударац) или металним клипом (преса),
3. преношење примарног облика (“парисон”) у завршни калуп,
4. довршавање процеса обликовања издувавањем посуде компримованим ваздухом у облик завршног калупа,
5. уклањање готовог производа за поступке накнадног обликовања.

Растопљено стакло тече од пећи дуж предњег дела до посуде за сакупљање (излив) на крају. Са дна посуде за сакупљање формирају се један до четири паралелна млаза стакла кроз отворе одговарајуће величине. Ови стаклени токови, модулисани механичким клипом, пресечени су на тачне дужине механизмом за смицање да би се формирао облик ваљка. Комплетни систем за формирање жлебова назван је „механизам за увлачење“. Они се истовремено секу из паралелних стаклених токова и формирају се истовремено паралелни калупи на машини за обликовање. Називају се једноструким, двоструким, троструким или четвороструким машинама за добијање комада растопљеног стакла, а касније су прилагођене производњи мањих контејнера велике количине. Двоструке машине за добијање комада растопљеног стакла су најчешће. Амбалажне стаклене пећи опскрбљују две или више таквих машина за прављење облика.

Смеша воде и растворљивог уља прска се на маказе како би се осигурало да се не прегреју и да се стакло не лепи за њих. Из механизма за додавање, полуге се воде помоћу система жлебова на празне калупе на машини за обликовање.

Процес обликовања изводи се у две фазе, као што је приказано на слици 6.1.1. Почетно формирање се врши притиском клипа или дувањем компримованог ваздуха, у зависности од врсте контејнера. Коначни поступак обликовања је увек дувањем ради добијања готовог шупљег облика. Ова два процеса се према томе називају „притиском и дувањем“ и „дувањем“. Пресовање и обликовање дувањем посебно је прилагођено производњи тегли, али се такође широко користи за производњу лаганих боца. Лагано дување је пожељније за производњу боца стандардне тежине и сложенијих облика. Поједностављени дијаграми два главна процеса обликовања приказани су на слици 6.1.1.



Слика 6.1.1. Обликовање дувањем и обликовање пресовањем и дувањем

Током процеса обликовања, температура стакла се смањује за чак 600°C како би се осигурало да су контејнери довољно учвршћени када се одвозе транспортером. Издвајање топлоте се постиже великим количинама ваздуха који се удувава преко и кроз калупе. Да би се спречило лепљење стакла на калупе, различита средства на бази графита високе температуре наносе се ручно и аутоматски на одређене делове калупа („брисање“). Калупи захтевају периодично чишћење и одржавање.

Проток стакла из предњег дела мора се одржавати константним како би се одржала потребна температурна стабилност, вискозност и хомогеност стакла доведеног у процес обликовања. Ако је поступак формирања прекинут на једном од одељака, вруће стакло се преусмерава у подрум, где се хлади водом, уситњава и враћа у шаржу где се заједно са свим осталим производима који се одбацују рециклира као процесни отпад.

Најраније аутоматске машине имале су ротирајућу конструкцију и иако ове машине и даље користе овај принцип, производња контејнера врши се готово искључиво на флексибилнијим, редним машинама са индивидуалним секцијама. Машина са индивидуалним секцијама се састоји од вишеструких појединачних јединица (одељци) за израду контејнера састављених једних до других. Сваки одељак има шупљине које одговарају броју комада растопљеног стакла које треба паралелно формирати. Комади растопљеног стакла су испоручени секвенцијално до различитих одељака преко система кашике и корита (дистрибутер и испорука). Типично машине са индивидуалним секцијама се састоје од 6 до 20 секција, у зависности од запремине и врсте тржишта које се опслужује. Једна од главних предности ових машина је могућност самосталног заустављања делова ради подешавања или замена делова калупа.

Аутоматска производња амбалажног стакла може се користити за производњу боца и тегли готово било које величине, облика и боја. Што је облик једноставнији, бржа је производња; лагана округла боца се производи брзином од 750 ком/минут на четвороструким гоб машинама са 12 секција.

Брзо хлађење на спољној површини ствара велика диференцијална напрезања у стаклу и узрокује кртост. Да би се елиминисала кртост, новонастали производи (боце, тегле итд.) пролазе кроз пећ за континуирано жарење, где се загревају на 550 °C, а затим охладе у контролисаним условима како би се спречило постављање додатних напрезања. Ове пећи се загревају на гас или струју, али када се једном добије радна температура, топлота из долазећих контејнера обезбеђује већину енергије за грејање. Једном када се довољно охладе, сви контејнери се аутоматски прегледају, са аутоматским одбијањем због непоштовања толеранције и других проблема у вези са квалитетом.

Након прегледа, производ се склапа на палете у картон, или у расутом стању и пакује и чува пре отпреме купцу. Укупна ефикасност производње мери се као однос „паковања до топљења“, односно тонаже упакованих контејнера (за отпрему) као проценат тонаже стакла растопљеног у пећи. Постројења за израду амбалаже за храну и пиће углавном постижу однос паковања и топљења између 85 и 94%. Парфеми и фармацеутски производи веће вредности подлежу строжијој контроли и односу паковања и топљења и у просеку су око 70%.

Да би се побољшале перформансе производа, површински премази се могу наносити одмах након формирања док су предмети још увек на температури преко 500 °C („топли слој“, често са SnO<sub>2</sub>), или након жарења („премаз хладним крајем“, полимерни премаз). Практично увек се користе комбинације топлог и хладног третмана. Генерално, премази су нанети на спољну површину контејнера.

Стаклене посуде се преносе на преглед, паковање, распакивање, пуњење и системе за препаковавање. Да би се спречило оштећење између контејнера и омогућило клизање кроз системе вођења без оштећења, на производ се могу применити подмазујући третмани на хладном крају прекаљивања стакла. Коришћени материјали су олеинска киселина и производи на бази полиетилена који су безбедни за храну и примењују се прскањем разређене водене суспензије или контактом са испаравањима.

Ови третмани, генерално, не доводе до значајних емисија у животну средину. Премази са врућом површином, обично врло фини слој калај оксида или титанијум оксида, на стаклене посуде могу се нанети одмах по изласку из машине за обликовање. У комбинацији са накнадним подмазивањем хладне површинске превлаке, спречава се оштећење површине стакла током накнадног руковања. Облога металног оксида делује као подлога која треба да задржи подмазујуће органске молекуле на површини стакла, што омогућава висок ниво отпорности на огреботине добијен једноставним мазивима који су безбедни уколико се у амбалажи налази храна. Врући третман на крају такође побољшава механички отпор.

Сами премази морају бити невидљиви и стога су изузетно танки. Дебљина премаза са врућом површином је обично  $<0,01 \mu\text{m}$ . Да би се добили једнолични премази ове дебљине, третман се врши хемијским таложењем на пари, применом анхидрованих хлорида калаја или титанијума, или специфичних органско-металних једињења. Количина укљученог материјала је мала, у распону од 2 до 10 kg по дану по производној линији у зависности од брзине производње. Једном произведене стаклене посуде могу, у одређеним случајевима, проћи кроз секундарни поступак да би се додали украси и идентификационе карактеристике пре слања купцу [3],[10].

## 6.2. Равно стакло

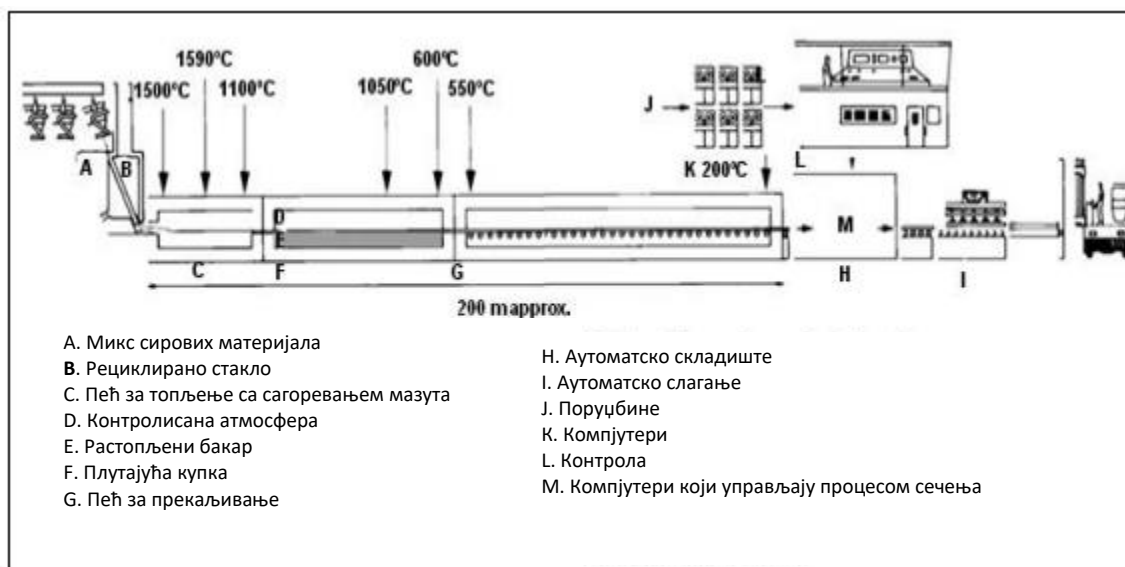
Термин „равно стакло“ строго укључује сво стакло израђено у равном облику без обзира на тип производње. Највише се равно стакло производи са основном формулацијом сода-креч. Типичан састав равног стакла приказан је у табели 6.2.1. Плутајуће стакло и ваљано стакло производи се готово искључиво у регенеративним пећима са унакрсним сагоревањем.

Табела 6.2.1. Типични састав равног стакла сода-креч силицијум диоксида

| Компонента                                                                     | Проценат |
|--------------------------------------------------------------------------------|----------|
| Силицијум-оксид ( $\text{SiO}_2$ )                                             | 72.6     |
| Натријум оксид ( $\text{Na}_2\text{O}$ )                                       | 13.6     |
| Калцијум оксид ( $\text{CaO}$ )                                                | 8.6      |
| Магнезијум оксид ( $\text{MgO}$ )                                              | 4.1      |
| Алуминијум оксид ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ )                                   | 0.7      |
| Калијум оксид ( $\text{K}_2\text{O}$ )                                         | 0.3      |
| Сумпорни триоксид ( $\text{SO}_3$ )                                            | 0.17     |
| Други материјали (Модификатри боја и случајне нечистоће од сирових материјала) | Трагови  |

Основни принцип пливајућег поступка је сипање растопљеног стакла на плутајући резервоар растопљеног калаја при чему се формира трака када горња и доња површина постају паралелне под утицајем гравитације и површинског напона. Плутајући резервоар састоји се од челичног кућишта подупртог челичним оквиром и обложеног ватросталним блоковима који садрже растопљени калај. Плутајући резервоар дугачак је од 55 до 60 m, 4 до 10 m је широк и подељен на 15 до 20 залива (делова). Резервоар је херметички затворен и благо смањен атмосферски притисак се одржава убризгавањем смеше азота и водоника. Ово је од суштинског значаја за спречавање оксидације површине од калаја, која би оштетила кључни контакт површина између стакла и калаја.

Растопљено стакло тече из пећи дуж ватросталног канала који се може загрејати да би се одржала тачно дефинисана температура стакла. На крају канала стакло се излива у купку од калаја кроз посебну ватросталну усну („излив“) која осигурава правилно ширење стакла. Проток стакла се контролише помоћу подесивог спуштеног ватросталног затварача у каналу. Тамо где стакло прво ступи у контакт са калајом, температура метала је приближно 1000°C хлади се на око 600°C на излазу из купке. Како пролази површином купке, стакло развија равномерну дебљину и постаје равно. На слици 6.2.1. приказан је шематски приказ поступка „флоат“ стакла.



Слика 6.2.1. Процес производње „флоат“ стакла

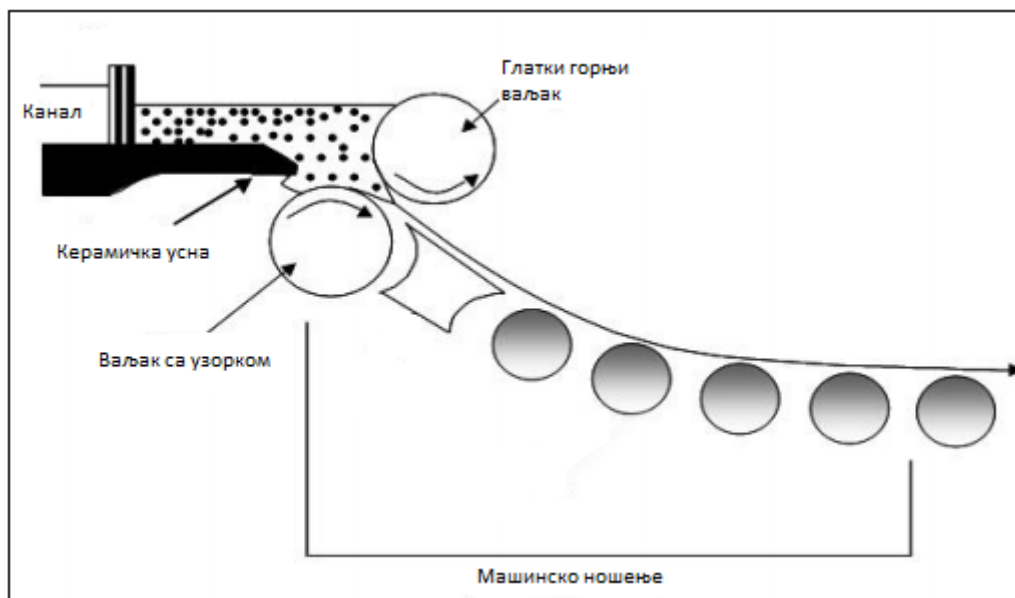
Унутар плутајућег резервоара налази се неколико пари водено хлађених горњих ваљака, подесивих по смеру, висини, продору и углу. Ови ваљци хватају стаклену траку на обе ивице зупчастим точковима и вуку га у дужину и ширину. Брзина протока стакла и брзине ротације ваљака помажу у дефинисању дебљине стакла, која је обично од 1,5 до 19 mm. Стакло има максимално природну дебљину на површини калаја, а графитне баријере се могу увести како би се произвело дебље стакло. На излазу из плутајуће купке, стаклена трака се вади извлачним ваљцима и пролази кроз тунел са контролисаном температуром, на коју ће се жарити. На почетку пећи за прекаљивање, SO<sub>2</sub> се распршује са обе стране траке, пружајући површинску заштиту стакла услед контакта са ваљцима. Пећ за прекаљивање је подељена на одељке у којима постоји грејање као и индиректно или

директно хлађење, принудном и природном конвекцијом. Тако се стакло постепено хлади са 600 на 60°C како би се заостала напрезања настала током процеса обликовања, смањила на прихватљив ниво. За ову операцију је потребно време и простор, и од изливања стакла на плутајућу купку до линије за сечење, настаје непрекидна трака од 200 m стакла.

Охлађену стаклену траку сече путујући секач. Ивице траке које носе трагови ваљка се одсецају и рециклирају. Затим се прегледају стаклене плоче, пакују и складиште, било за продају или за секундарну прераду [3].

### 6.3. Ваљани поступак (стакло са узорком и жицом)

Шематски приказ поступка ваљаног стакла приказан је на слици 6.3.1.



Слика 6.3.1. Процес настанка ваљаног стакла

Ваљано стакло настаје континуираним поступком двоструког ваљања. Растопљено стакло на око 1000°C се налази између водено хлађених челичних ваљака да би се добила трака контролисане дебљине и површински премаз. Стакло се преноси из пећи за топљење у предњи део како би се остварила неопходна температура изнад пролаза ваљака. У зависности од капацитета пећи и жељеног излаза, једна или две машине могу се напајати из једне пећи. Ротирајући ваљци вуку растопљено стакло у превој, из којег излази стакло у облику траке дебљине одређене размаком између ваљака. Типична ширина траке је око 2 m. При проласку кроз водом хлађене ваљке долази до хлађења. Контрола температуре је од суштинске важности за исправан рад процеса и квалитета производа. Када излази из ваљака, трака је довољно вискозна тако да се избегава значајно сужавање и да би се могла пренети даље преко покретних ваљака за око 2 m. Тамо се даље хлади и преноси у пећ за каљење на око 600 °C. У овом процесу ваљци имају три функције: да формирају траку, да

утисну изабрани образац, и да уклоне топлоту. Ваљци морају бити врло прецизно обрађени са савршеном симетријом осовина без икаквих недостатака на целој површини.

Распон произведених образаца је врло широк, тако да се морају вршити честе промене како би се задовољили захтеви тржишта. Дакле, веома је важно да се ваљак за узорак може лако мењати. Најчешће усвојено решење је постављање два ваљка машине је раме уз раме на разводној шини. На овај начин се нови ваљци са узорком могу монтирати на машини веома лако и спремни су за постављање на место када је потребна замена. Ова операција захтева заустављање производње стакла помоћу металног носача постављеног у канал узводно од ваљака. Процес ваљања проширен је тако да се производи стакло ојачано жицом. Постоје две различите коришћене технике. У првој се два канала користе за обезбеђивање два тока стакла до машина за обликовање, али код друге методе потребан је само један ток стакла и један канал. Жичана мрежа се спушта са колута који је окачен изнад машине и уводи се у “подупирач стакла” који настаје протоком стакла који се налази на улазу у простор између два ваљка. Спецификација, контрола и припрема жичане мреже су од велике важности за квалитет производа.

#### 6.4. Стакло за домаћинства

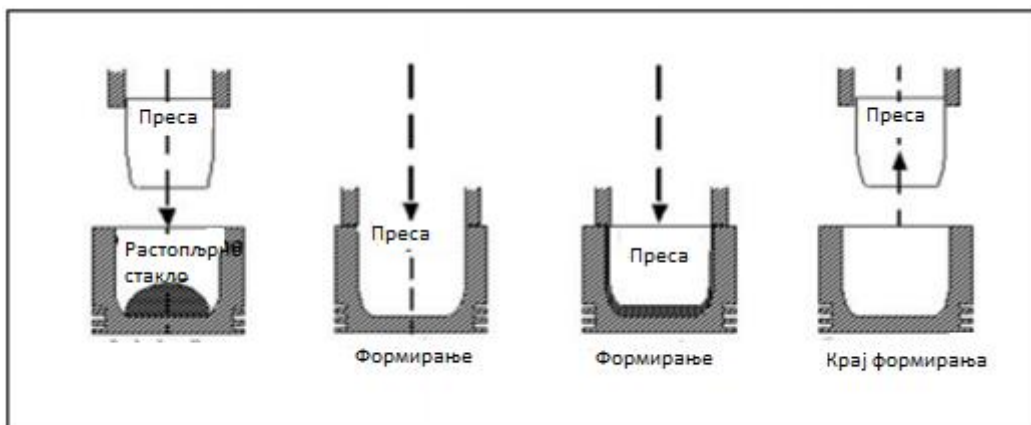
Овај сектор је један од најразноликијих сектора индустрије стакла, који укључује широк спектар производа и процеса. Процеси се крећу од ручно израђених украсних кристала, до високо механизованих метода које се користе за производњу нижих потрошачких производа. Већина домаћег стакла израђена је од натријум-кречног стакла са формулацијама блиским формулацијама стакла за посуде. Међутим, формулације су генерално сложеније због специфичних захтева за квалитетом и због разноврснијих процеса обликовања. Као са стакленим контејнерима средства за бојење могу се додавати или у пећ или у хранилицу. Остале главне врсте домаћег стакла су:

- опал (непрозирно) стакло које садрже флуорид или фосфат,
- пуни оловни кристал, оловни кристал и кристално стакло,
- боросиликатно стакло које садржи бор, посебно прилагођено за посуђе са ниским коефицијентом топлотног ширења,
- стаклокерамика за посуђе са још нижим коефицијентом ширења.

Широк спектар производа и поступака значи да ће се практично све технике топљења користити у овом сектору, од лончаних пећи до великих регенеративних пећи. За разлику од производње амбалажног стакла, уобичајено се рециклирано стакло не користи, због ограничења квалитета, али се интерно рециклирано стакло користи.

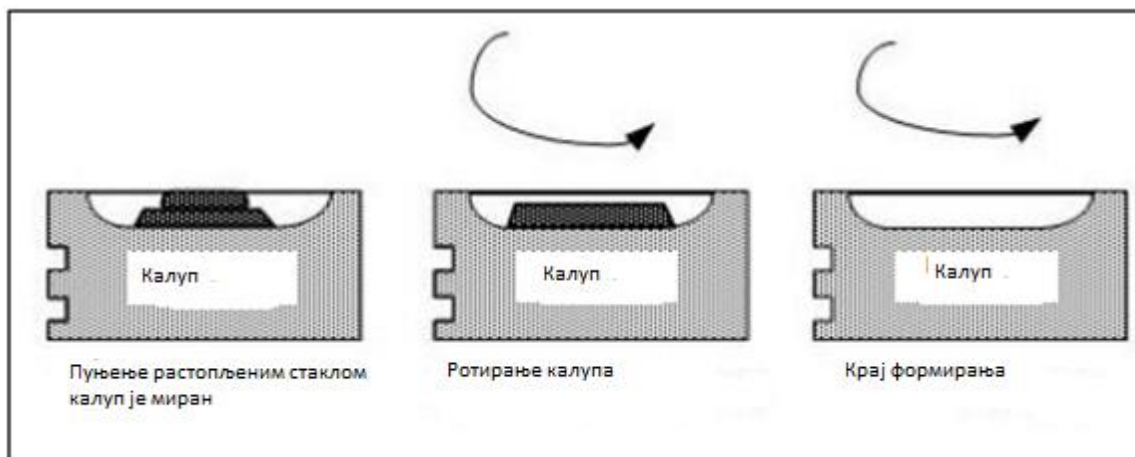
Процеси обликовања спадају у две главне категорије: аутоматска обрада и ручна израда или полуаутоматска обрада. Аутоматска обрада слична је оној у сектору амбалажног стакла. Стакло из пећи доводи се једним или са више предњих делова до машине за обликовање, где се производи формирају помоћу калупа. Прецизна техника обликовања зависи од димензија производа који се прави. Четири главне технике су: „притисни и дувај“, „дувај и дувај“, пресовање и вртење. Технике „притисни и дувај“ и „дувај“ су у основи исти као и за сектор амбалажног стакла, иако се дизајн машина и услови рада (брзина, захтеви за квалитет) разликују.

Процес пресовања је релативно једноставан и користи се за производе чија је дубина мала и где су уста шира или једнаке ширине са основом. Процес укључује пресовање врућег стакла између калупа и клипа, као што је приказано на слици 6.4.1. Улазна температура топљења стакла варира у зависности од формулације, али за натријум-кречно стакло је обично 1150 °C. На слици 6.4.1. је шематски приказан поступак пресовања за формирање стаклених предмета.



Слика 6.4.1. Процес пресовања за формирање стаклених предмета

Поступак вртења користи се за производњу кружних предмета као што су плоче и плитке посуде. Врућа стаклена чаура се убацује у калуп, који се затим ротира, и предмет обликује резултирајућа центрифугална сила.



Слика 6.4.2. Процес вртења за формирање стаклених предмета

Обликовани предмети су углавном обрађени ватром и полирани како би се добио потребан квалитет на површини. Веома високе температуре су често неопходне и обезбеђују се помоћу окси-гаса или у неким случајевима жарењем кисеоником-водоником. Ти процеси имају предност због ниже специфичне потрошње енергије, лаке употребе и смањења количине издувних гасова. Након жарења, производи пролазе кроз пећ за прекаљивање и могу имати нанете површинске премазе. Прекаљивање и поступци хладног премазивања су упоредиви са онима код амбалажног стакла. У неким случајевима чланци не пролазе кроз пећ за прекаљивање. Производња одређених чланака укључује

одвојено спајање два или више дела након локалног поновног топљења као што су дршке за шоље и чаше.

За ручно израђене предмете од стакла уз помоћ шупље цеви радник их вади, било директно из пећи или из хранилице. Мало шупље тело направљено је кратким дувањем у цев, а облик се затим формира окретањем у дрвеном или металном калупу. Предмети се носе у пећ за прекаљивање како би се елиминисали сви унутрашњи напони и обрађују се ватром, полирају и затим поново загревају. У полуаутоматској производњи, неки кораци процеса (сакупљање, обликовање и руковање) врше се машинама или роботима.

Након израде основних предмета, они могу бити подвргнути једној или више хладних завршних операција. Резање укључује урезивање прецизних унапред одабраних образаца на празним стакленим предметима, помоћу ваљака импрегнираних дијамантима. Овај поступак се може извести ручно или аутоматски, у зависности од производа. Вода (понекад дозирана мазивима, итд.) користи се као расхладна течност код алата за сечење, а такође служи за уклањање насталих финих честица стакла. Вода се третира и/или испушта, или рециклира. Ивице чланака се понекад брусе и полирају користећи сличне, али мање специјализоване технике.

Резањем стакла настаје сива, недовршена површина на стаклу. Стаклена површина се враћа на првобитни изглед потапањем у каду за полирање испуњену флуороводоничном и сумпорном киселином.

Киселине чине површину стакла глатком, јер се грубе површине лакше растварају због њихове веће површине. На површини се формира бели слој стакла (састављен од оловног сулфата). Након испирања у врућој води, стакло се враћа у блиставо стање.

Испарења HF и SiF<sub>4</sub> испуштају се са површине купке за полирање. Током ове операције формира се хексафлуоросиликатна киселина (H<sub>2</sub>SiF<sub>6</sub>), са типичним концентрацијама до 35%, а кисела вода за прање се затим неутралише. Као алтернатива се може добити H<sub>2</sub>SiF<sub>6</sub>, и где је то могуће, користити као сировина у хемијској индустрији. Кисела вода за испирање такође захтева периодичну неутрализацију. Алтернативне технике за кисело полирање су у фази развоја, као нпр. механичко полирање и полирање помоћу високих температура било пламеном или ласерима.

Велика разноликост других техника може се користити за стварање атрактивних узорака. То подразумева:

- украшавање емајлима,
- замрзавање пескарењем или бакрописом и гравура.

Количине отпадних вода и повезане емисије у атмосферу из ових операција су мале у поређењу са главним фазама обраде [7].

## 6.5. Специјално стакло

Сектор израде специјалног стакла изузетно је разнолик, покривајући широк спектар производа који се могу знатно разликовати у погледу састава, метода производње и крајње употребе. Такође, могло би се сматрати да се производи преклапају са другим секторима, посебно са амбалажним стаклом за боросиликатно стакло. У прошлости је био заступљен главни производ специјалног стакла- катодна цев, док се главна производња састоји од производње стаклених цеви и сијалица. Већина осталих производа има релативно малу количину и често је знатно испод 20 t/дан. Због разноликости сектора, користи се широк спектар техника топљења. Међутим, низак обим производње значи да је већина пећи прилично мала. Најчешће технике су рекуперативне пећи, пећи на окси-гас, електрични топионици и дневни резервоари. У неким случајевима, користе се и регенеративне пећи. Треба напоменути да температуре топљења специјалног стакла могу бити више него код конвенционалних масовно произведених композиција. Боросиликатно стакло и стаклена керамика нарочито, захтевају температуре топљења веће од 1650°C. Ове високе температуре и сложене формулације доводе до већих емисија у животну средину по тони од, на пример, производа од натријум-креча. Нижи обим производње у комбинацији са вишим температурама, такође значи да је енергетска ефикасност углавном нижа, а животни век пећи је у овом сектору углавном краћи.

Захтеви за високим квалитетом одређених производа, као што су оптичко стакло и керамичко стакло, значе да је потребно конструисати (или покрити) компоненте од одељка за прераду, и дела где се користи платина, како би се спречила контаминација. Као и у другим секторима, након топљења и пречишћавања, растопљено стакло тече из пећи дуж огњишта са контролисаном температуром до уређаја за обликовање. Главне технике обликовања које се користе у сектору специјалног стакла су:

- производња уз помоћ пресе и дувања (боросиликатно стакло, посуђе и кухињски производи),
- поступак ротационог калупа (боросиликатно стакло, лампе),
- поступак дувања (боросиликатно стакло, домаће стакло),
- ваљање (равно керамичко стакло),
- пресовање (ЦРТ стакло и лампе),
- поступак траке (сијалице),
- поступак окретања (боросиликатно стакло),
- екструзија цеви Danner и Vello поступцима (стаклене цеви укључујући осветљење),
- ливење (оптички стаклени блокови и неки посебни производи),
- поступак цртања,
- плутајуће (боросиликатно стакло).

Процеси производње уз помоћ пресе и дувања, или само дувања у основи су исти као они описани за сектор амбалажног стакла. Процес ваљања који се користи за производњу на пр. керамичких плоча за штедњаке представља скраћену верзију поступка описаног за сектор равног стакла, али са обичним ваљцима. У процесу пресовања стакло је у контакту са свим деловима металног калупа. Калуп за пресовање састоји се од три дела: шупљег калупа, клипа, који се уклапа у калуп остављајући простор који одређује дебљину стакленог зида и заптивног прстена који води клип када се извади из калупа.

Комади растопљеног стакла се убацују у калуп и хидраулички или пнеуматски се врши притисак клипно вођеним клипом све док се стакло не утисне у сва подручја калупа. Клип и калуп уклањају већи део топлоте са стакла и након очвршћавања клип се повлачи. Већина машина за пресовање ради на окретној плочи која обично има између 4 и 20 калупа, а највише 32. Окретна плоча „води“ стакло корак по корак кроз утовар, пресовање, хлађење и фазе уклањања.

Сијалице се могу производити поступком траке. Трака од стакла формира се ваљањем растопљеног стакла између два ваљка хлађена водом. По изласку из ваљака, трака од стакла је провучена кроз машину на низу отворених плоча које чине непрекидно пробушени појас са рупама. Како се трака помера напред, непрекидни ланац дуваних глава сусреће је одозго, свака глава за дување поклапа се са рупом на појасу. Дувањем главе кроз рупу у стаклу, формира се сијалица унутар ротирајућег калупа, која се одоздо спаја и затвара око њега. Померајући се напред на траци, обликована сијалица се ослобађа из свог калупа, хлади се ваздухом, а затим ослобођена од траке преноси на транспортну траку. Ова транспортна трака преноси сијалице кроз пећ за прекаљивање на хлађење, преглед и паковање. Могу се постићи стопе производње веће од 1000 сијалица у минути. Истискивање је економичан начин израде разних врста пуних или шупљих профила са оштрим ивичним пресецима за индустријску употребу. Коришћењем метода истискивања могу се комбиновати две или три врсте стакла да би се произвеле, на пример, компоненте обложене хемијски отпорним стаклом.

Најраспрострањенија метода за континуирано извлачење стаклених цеви је Danner-ов поступак. Непрекидно растопљено стакло тече на благо нагнуто, полако ротирајуће ватростално језгро звано Danner вретено. На доњем крају вретена формира се шупља сијалица од које се извлачи цев. Кроз шупље вретено се дува ваздух, а осовина одржава празан простор у стаклу. Након хоризонталног преусмеравања, очвршћена цев се транспортује на стази од ваљкасто вучне јединице, иза које је пресечена на дужину од 1,5 m, или понекад дуже. Ове машине могу произвести више од 3 метра у секунди стаклених цеви.

Vello поступак је други процес који се најчешће користи и има приближно исту брзину производње као Danner-ов процес. Стакло из пећи тече дуж предњег дела надоле кроз отвор (прстен), при чему шупљи простор у стаклу одржава цев са конусним отвором (звоно) смештен унутар прстена. Још увек мекана цев је преусмерена хоризонтално и одвучена дуж ваљкасте стазе, охлађена и исечена као у Danner-овом процесу.

Варијација Vello поступка је поступак повлачења који се може користити за производњу цеви пречника до 360 mm. Стакло се вуче надоле кроз вакуумску комору, и пролази кроз запечаћену ирисну дијафрагму, кружни затварач који се може прилагодити различитим отворима. Четврти поступак је поступак извлачења, где се извлачи стаклена цев вертикално нагоре од ротирајуће посуде. Шупљи простор се формира помоћу ваздуха постављен испод површине стакла. Ова техника је посебно корисна за производњу цеви са дебелим зидовима и великим пречницима [9].

## 7. Контрола извора емисије из пећи

Еколошке перформансе пећи резултат су комбинације избора технике топљења, употребљеног горива, крајњег производа и количине, унутрашњег дизајна пећи, метода и операција. Са еколошког аспекта, технике које саме по себи мање загађују животну околину или које могу бити контролисане примарним средствима (нпр. начином рада) углавном имају предност у односу на оне на које се ослањају секундарне технике за смањење емисија.

### 7.1. Избор конфигурације пећи

Избор конфигурације пећи и технике топљења треба да буде одговарајући са аспекта производних капацитета, типа стакла, цене горива и постојеће инфраструктуре, а које ће пружити најбоље еколошке перформансе.

### 7.2. Избор горива (за сагоревање / загревање)

У индустрији би требало применити горива са најмањим садржајем сумпора јер ће се на тај начин директно смањити емисија SO<sub>x</sub>.

Употреба течног нафтног гаса (ТНГ) или природног гаса, иако сагоревају са нижим сјајем, има многе предности, укључујући нижи садржај сумпора, једноставност контроле која може довести до повећања ефикасности и чињенице да складишта за природни гас нису потребна. Међутим, потребно је имати и алтернативни извор горива у случају прекида или несташице примарног горива. Неке пећи су опремљене горионикима који могу да се пале на гас или уље. Које ће гориво оператер да употреби најчешће зависи од економских, а не еколошких разлога. У таквим случајевима оператер мора да води рачуна да утицај на животну средину буде прихватљив.

Електрична енергија се може користити или као главни извор топлоте, или као додатак за повећање протока пећи. У пракси се често користи комбинација горива:

- Многе велике пећи су опремљене да раде и на природни гас и на фосилно гориво тако да могу да промене принцип рада уколико дође до прекида у испоруци гаса или велике промене у релативној цени горива.
- Да би се побољшала контрола улаза топлоте, нису ретке појаве када пећи које претежно раде на гас сагоревање врше на једном или два гориона места.
- Електрично појачавање је метода додавања топлоте стакленој пећи на фосилна горива где електрична струја пролази кроз електроде на дну резервоара, ради повећања протока.

Ова техника се може инсталирати док пећ ради, ако је на располагању одговарајући приступ. Повећавајући улаз топлоте, електрично појачавање такође може побољшати конвекционе струје у топљењу стакла, побољшати процес преноса топлоте и рафинирања. Обично се користи за:

- Задовољавање периодичних колебања потражње.
- Подржава брзину повлачења пећи како се ближи крај њеног радног века.
- Помаже у топљењу зеленог и јантарног стакла која имају карактеристике лошег преноса топлоте зрачења.
- При прекомерном ложењу гасом или уљем, електрично грејана пећ може се користити за помоћ при покретању и превазилажењу неких оперативних потешкоћа са којима се сусреће нпр. 100% електричног топљења.
- Топљење помоћу окси-горива има низ предности, укључујући уштеду енергије у пећи, смањење запремине отпадних гасова и значајно смањење емисија NOx.

### 7.3. Повећање енергетске ефикасности

Постизање најбоље ефикасности пећи значи да се троши мање горива по тони произведеног стакла, па се самим тим емитује мање загађујућих елемената као што су CO<sub>2</sub>, NOx и SOx. За сагоревање мање количине горива потребно је мање ваздуха, па је и мање турбуленција на површини растопљеног стакла. Тако је и емисија масе честица смањена.

Утицај на животну средину који имају процеси топљења и рафинирања су:

- Вода: Није значајно,
- Земљиште: материјали за депонију,
- Ваздух: Велике емисије гасова сагоревања, честица и тешких метала из пећи за топљење тако да може да се деси да је потребно смањење.
- Отпад: није значајан,
- Енергија: дизајн пећи има велики утицај на потрошњу енергије,
- Несреће: нису значајне,
- Бука: није значајна.

## 8. Емисије у ваздух

Генерално приликом процеса сагоревања у пећима при производњи стакла јављају се:

- Азотни оксиди,
- Честице,
- Оксиди сумпора,
- Хлориди / флуориди,
- Тешки метали.

### 8.1. Контрола емисије азотних оксида (NO<sub>x</sub>)

NO<sub>x</sub> који се емитује из пећи може настати као резултат разградње нитрата у сировини или услед оксидације азота садржаног у гориву (које је типично врло мало). Већином је то термални NO<sub>x</sub>, генерисан оксидацијом азота у високотемпературном сагоревању које је присутно у стакленим пећима (обично 1650 – 2000 °C). Смањење NO<sub>x</sub> може се у великој мери постићи на извору помоћу посебно дизајнираних пећи или помоћу средстава за контролу процеса сагоревања које се примењује на конвенционалне пећи. Међутим, за постизање ограничења емисије потребна је комбинација ових са секундарним техникама.

Три главна извора прашине од топљења су:

- пренос материјала,
- испарљивост и реакција супстанци из гомиле материјала и топљења стакла,
- металне нечистоће у горивима.

За пећи на фосилна горива накнадна реакција/кондензација испарљивих састојака који се ослобођају са вруће стаклене површине, представљају далеко највећи удео у укупној емисији прашине. На овај начин се може произвести 80 до 95% емисије прашине. Неопходне су додатне (секундарне технике) смањења емисија, као и примарне мере како би се испунило ограничење емисије честица из пећи. Граничне вредности емисија за нова постројења за производњу стакла и стаклених влакана у отпадном гасу су 8% (за пећи за топљење стакла код којих се загревање врши пламеном), односно 13% запреминског удела кисеоника (за кадне дневне пећи) дата је у табели 8.1.1.

Табела 8.1.1. Приказ загађујућих материја у отпадном гасу [15]

| Загађујућа материја                                               | Постројење                                               | За масени проток (g/h) | mg/*Nm <sup>3</sup> (*нормални m <sup>3</sup> ) |
|-------------------------------------------------------------------|----------------------------------------------------------|------------------------|-------------------------------------------------|
| Гасовита неорганска једињења флуора изражена као флуороводоник HF | Нова постројења за производњу стакла и стаклених влакана |                        | 5                                               |
| Оксиди азота изражени као NO <sub>2</sub>                         | Нова постројења за производњу стакла и стаклених влакана |                        | 500                                             |
| Арсен                                                             | Нова постројења за производњу стакла и стаклених влакана | ≥ 1,8                  | 0.7                                             |
| Кадмијум                                                          | Нова постројења за производњу стакла и стаклених влакана | ≥ 0,5                  | 0.2                                             |
| Олово                                                             | Нова постројења за производњу стакла и стаклених влакана |                        | 0.8                                             |
| Прашкасте материје                                                | Нова постројења за производњу стакла и стаклених влакана |                        | 30 (полусатна средња вредност)                  |
| Карцерогене материје I класе                                      | Нова постројења за производњу стакла и стаклених влакана |                        | 0.5                                             |

Код нових кадних пећи код којих се горионик налази на предњој страни и кадних пећи са попречно постављеним горионцима са запреминским протоком отпадног гаса мањим од 50.000 m<sup>3</sup>/h гранична вредност емисије за оксиде азота је 800 mg/Nm<sup>3</sup>. Код нових постројења, ако је присутно неколико загађујућих материја из II класе прашкастих неорганских материја, гранична вредност емисије загађујућих материја из ове класе износи укупно 1,3 mg/Nm<sup>3</sup>. Код нових постројења, ако су присутне загађујуће материје из различитих класа опасности, гранична вредност емисије за класу II и III и класу I и III прашкастих неорганских материја износи 2,3 mg/Nm<sup>3</sup> [14].

## 8.2. Примарне мере

Примарне мере описане у наставку подразумевају на пр. модификацију сировина, смањење температуре на површини талине, оптимизацију положаја горионика и побољшане технике пуњења пећи.

Измене сировина:

- Натријум хлорид може бити значајан фактор у емисији прашине и хлорида. Често је низак ниво нечистоће у сода пепелу, који је створио човек. Нивои се могу смањити преговорима са произвођачима сода пепела или коришћењем скупљег природног сода пепела, који практично не садржи натријум хлорид.

- Нивое сульфата треба свести на најмању могућу меру сразмерно одржавајући правилно оксидационо стање стакла.

Смањење температуре на површини талине се остварује:

- Побољшањем дизајна и геометрије пећи, ради побољшања конвективних струја и преноса топлоте. Ово се може применити само при обнови пећи или са новом пећи.
- Електрични подстицај, доводећи енергију директно у растопину ради побољшања конвективних струја у стаклу. Треба напоменути да су уз ову методу повезани трошкови и индиректне емисије.
- Повећана употреба стакленке смањивање потребу за енергијом топљења омогућавајући рад на нижој температури и нижој потрошњи горива.

Положај горионика може се оптимизовати тако да се смањи брзина гаса и ниво турбуленције на површини истопљеног материјала, чиме се смањује стопа испарљивости. Прашина од пуњења материјала може се смањити смањењем протока ваздуха и турбуленције током пуњења и оптимизацијом величине зрна сировине и влаге [12].

### 8.3. Секундарне мере

Секундарне технике смањења укључују примену електрофилтера и врећастих филтера.

#### 8.3.1. Електрофилтери

Електрофилтер се састоји од низа високонапонских електрода за пражњење и одговарајуће колекторске електроде. Честице се пуне и накнадно одвајају од струјања гаса под утицајем електричног поља генерисаног између електрода. Ова техника је применљива на све нове и постојеће инсталације у свим секторима и обично може бити накнадно уграђена без искључења пећи. Постоје неке постојеће пећи где би било потребно искључење пећи како би се уградио електрофилтер. Могуће је да један електрофилтер опслужује неколико пећи. Електрофилтер може да оствари емисију  $<0,1$  kg честица по тони растопљеног стакла. За одржавање перформанси потребно је редовно сервисирање. Опрему је неопходно искључити из мреже за основно одржавање.

У сувим условима, електроде за пражњење морају се ударати или вибрирати да би се спречило накупљање материјала. У влажним преципитаторима сакупљени материјал се уклања са колекторских плоча испирањем са одговарајућом течностју, обично водом, повремено или непрекидним прскањем. У применама где проток гаса може да садржи значајније концентрације киселих гасова (посебно SO<sub>x</sub>, HCl и HF), генерално се сматра неопходним примена неког облика киселог гаса за чишћење ради заштите електрофилтера [11].

### 8.3.2. Врећасти филтери

Уобичајене тканине које се користе за филтрирање могу да издрже максималну радну температуру између 130 и 220°C. Ово значи да отпадни гас из пећи (обично између 450 и 800°C) је потребно ваздушно хладити или охладити помоћу измењивача топлоте пре уласка у врећасти филтер. Врећасти филтер ће бити у стању да постигне емисију <0,1 kg честица по тони растопљеног стакла. Ако издувни гасови садрже киселе врсте (посебно из пећи на лож уље), можда ће бити потребна, у зависности од конструкционих материјала и врсте коришћене филтер тканине, уградња сакупљача киселина пре филтера, како би се спречила кондензација киселине која би могла да оштети вреће и филтер. Ако гас који се третира садржи бор, фаза чишћења ће такође помоћи да се наталоже испарљиве врсте бора и олакша сакупљање прашине.

Врећасти филтери треба да садрже поуздане електронске контролне системе за континуирано праћење температуре и пад притиска како би се избегла оштећења тканине филтера. Ако се врећасти филтери оштете, емисиони нивои могу бити прилично високи. Међутим, треба напоменути да код већег броја филтера квар једног вероватно неће имати значајан утицај на животну средину.

Упркос релативно високим захтевима за одржавање и могућношћу да се тканина оштети, што изискује замену, врећасти филтери су најчешће уграђени у контејнере и специјална кућишта за производњу стакла. Као и код електрофилтера, опрему треба искључити ради основног одржавања или поправке [12].

### 8.4. Контрола емисије сумпор оксида (SOx)

Примарне технике за смањење емисије SOx укључују одабир горива са малим садржајем сумпора и смањење нивоа сулфата додатих у серију за рафинирање и контролу оксидације. Секундарне технике сувог и полусувог чишћења могу се применити у индустрији стакла. У оба, реактивни материјал (апсорбент) се уводи у ток отпадних гасова. Овај материјал реагује са SOx врстама и формира чврсту супстанцу која се мора уклонити из струје отпадног гаса помоћу електрофилтера или система филтера са врећама.

У сувом процесу апсорбент је суви прах (обично креч  $\text{Ca(OH)}_2$ , натријум карбонат  $\text{Na}_2(\text{CO})_3$  или натријум бикарбонат  $\text{NaHCO}_3$ ). У полусувом поступку апсорбент се додаје као суспензија или раствор и испаравањем воде се хлади гас.

Већина инсталираних система за елиминацију SOx ради на принципу сувог поступка применом креча на температури око 400°C, а то је температура отпадних гасова добијена из процеса сагоревања у пећима регенеративног типа. На овим температурама може се постићи смањење SOx за око 50%. У пракси, међутим, често постоји случај рециклирања прашине из електрофилтера или врећастих филтера који се налазе испод чистача, из разлога минимизирања отпада и смањења потрошње агенаса за фино и оксидационо деловање на бази сулфата. У таквим случајевима потребно је прихватити ниже укупно уклањање SOx.

Што су веће количине ове рециклиране прашине (која садржи отпад настао пречишћавањем киселих гасова), повећава се количина сумпора. Емисије SO<sub>x</sub> у ваздуху често одражавају унос сумпора, кроз гориво и сировине, умањено за количину која се користи у производњи стакла. Из тог разлога мора се постићи равнотежа између смањења потрошње сировина и производње чврстог отпада и емисија SO<sub>x</sub> у ваздуху при одабиру најприкладније технике.

Код рециклирања прашине код филтера са затвореним кругом, уочени нивои емисије SO<sub>x</sub> су углавном у опсегу од 200 - 800 mg/Nm<sup>3</sup> за ложење на природни гас и 800 - 1500 mg/Nm<sup>3</sup> са 1% ложењем мазута [11]. Гранична вредност емисије за оксиде сумпора изражене као SO<sub>2</sub> за нова и постојећа постројења дата је у следећој табели:

Табела 8.4.1. Гранична вредност за емисије SO<sub>2</sub> [15]

| Постројење за производњу стакла | Гасовито гориво (mg/Nm <sup>3</sup> ) | Течно гориво (mg/Nm <sup>3</sup> ) | Радни услови                                                                                                                                                                                                       |
|---------------------------------|---------------------------------------|------------------------------------|--------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| Амбалажно стакло                | 800                                   | 1500                               | Рад при приближно стехиометријским условима за примарно смањење NO <sub>x</sub> , рецикулација прашкастих материја издвојених на филтру, издвајање сулфата, као и коришћење више од 40% масених секундарног стакла |
| Равно стакло                    | 800                                   | 1500                               | Рад при приближно стехиометријским условима за примарно смањење NO <sub>x</sub> , рецикулација прашкастих материја издвојених на филтру и удео сулфата неопходан за производњу стакла већи од 0,45% масених.       |
| Стакло за посуђе                | 500                                   | 1400                               | Рад при приближно стехиометријским условима за примарно смањење NO <sub>x</sub> , рецикулација прашкастих материја издвојених на филтру и удео сулфата неопходан за производњу стакла већи од 0,45% масених.       |
| Стаклена влакна                 | 800                                   | 1400                               | Потпуна рецикулација прашкастих материја издвојених на филтру и удео сулфата неопходан за производњу стакла већи од 0,40% масених.                                                                                 |
| Стаклена вуна                   | 100                                   | 1400                               | Коришћење више од 40% масених секундарног стакла.                                                                                                                                                                  |
| Посебна врста стакла            | 400                                   | 1000                               | Потпуна рецикулација прашкастих материја издвојених на филтру.                                                                                                                                                     |

## 8.5. Контрола емисије хлорида и флуорида

Емисије хлорида и флуорида као хлороводоничног хлорида (HCl) и водоник-флуорида (HF) су забрињавајуће због њиховог потенцијалног утицаја на животну средину. Они углавном потичу из испаравања флуорида и хлорида у шаржним материјалима, који су присутни било у облику нечистоћа или намерно додати да би се обезбедио одређени производ (нпр. непрозирно стакло или стакло са флуором). Главне технике за смањење ових емисија су смањење на извору шаржном модификацијом [11].

### 8.5.1. Смањење емисија флуорида и хлорида на месту настанка

Многе сировине садрже врло ниске концентрације флуорида и хлорида који имају мали утицај на коначни ниво емисије, али постоје неки производи који садрже значајне нивое, укључујући:

- Натријум пепео, који има заостали садржај NaCl приближно 0,05 - 0,15%
- Доломит, који може садржати значајне флуоридне нечистоће.
- Рециклирано стакло, које може садржати низ нечистоћа са значајним нивоима, нарочито хлорида, флуорида и метала. Количина ових супстанци варира у зависности од чистоће залиха стакла, али у регионима са високим нивоом рециклаже могу се јавити знатне количине.
- Рециклирани прах из опреме за уклањање флуоридне и хлоридне соли које се могу јавити у систему.

Пажљивим одабиром сировина и већим бројем емисија могу се минимизирати примарне технике које смањују испарљивост снижавањем температура, смањењем протока ваздуха и минимизирањем турбуленције. Те технике укључују повећану употребу рециклираног стакла, што смањује неопходне температуре и потрошњу енергије и замењује сода пепео са припадајућом хлоридном нечистоћом. Међутим, треба имати на уму да поједина рециклирана стакла могу имати висок садржај хлорида или флуорида.

## 8.6. Технике пречишћавања

Као и код SO<sub>x</sub>, главне технике пречишћавања које се примењују на ове емисије су суво пречишћавање и полусуво чишћење. Још једна техника која би могла бити технички и економски одржива за процесе врло малих размера је мокро пречишћавање. Главни недостатак овог приступа је што се ствара муљ.

## 9. Емисије у воду

Количина воде која се користи у процесима израде стакла је мала. Њена главна употреба је као расхладно средство и као средство за чишћење. Смањење употребе воде може имати еколошки и/или економски циљ, нарочито ако постоје локална ограничења у снабдевању. Такође, са становишта смањења загађујућих емисија, било која вода која пролази кроз индустријски процес најчешће мења своја својства и погоршава се њен статус додавањем загађујућих материја, па значајне предности које се могу остварити произилазе, пре свега, из смањења потрошње воде. Ту спада и смањење величине постројења за пречишћавање. Употреба једноставног биланса масе за употребу воде може помоћи да се открије где се могу извршити значајне редукције.

Следеће опште принципе треба примењивати да би се смањиле емисије у воду:

- Где год је то могуће треба користити ефикасне технике у употреби воде.
- Воду треба рециклирати у оквиру процеса у коме настаје, прво је третирајући ако је потребно.
- Тамо где то није изводиво, треба је рециклирати у други део процеса који има потребу за нижим квалитетом воде.

Вода која се користи за хлађење пећи (и системи за мокро смањење емисија у ваздух) могу се одржавати у затвореном кругу система рециклаже. Оператери треба да надгледају квалитет повратне воде како би се осигурало да нивои контаминације буду сведени на минимум. Понекад је потребно и третирање воде. Неопходно је поставити мераче протока како би се побољшала ефикасност система.

### 9.1. Праћење емисија у водама

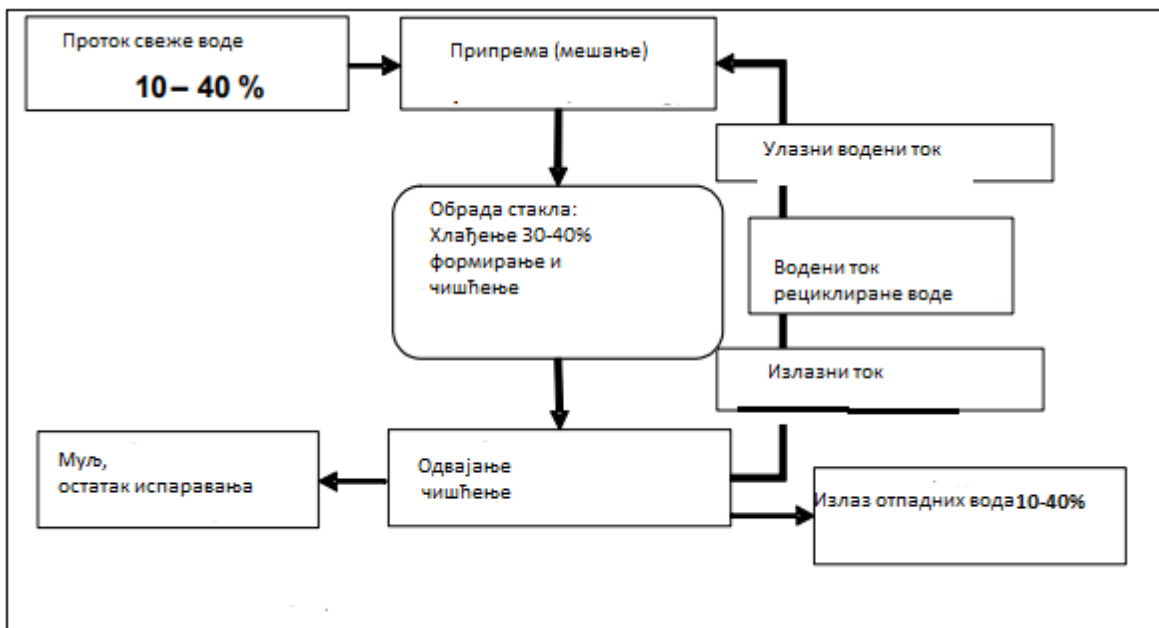
Праћење загађујућих материја у воду зависи од осетљивости воде која прима отпадне воде и треба да буде пропорционална обиму производње и зависи од места испуштања и пријема отпадних вода. За сваку тачку испуштања потребне су следеће информације:

- Специфични запремински проток из процеса уз контролисање квалитета.
- Квалитет отпадне воде и пријемника.

Генерално, емисије у водно окружење су релативно ниске и постоји неколико главних проблема који су специфични за индустрију стакла. Вода се користи углавном за чишћење (прање амбалаже) и хлађење и она се може лако рециклирати или третирати помоћу стандардних техника.

Већина активности у производњи стакла користи неку врсту течности, као што су, мазира у течном стању, хемикалије или гориво. Све течне сировине представљају потенцијалну опасност по животну средину просипањем или неуспешним задржавањем. У већини случајева примена добре праксе и адекватан дизајн су довољни за контролу било које потенцијалне емисије. Специфични проблеми који се могу појавити а који се односе

на емисију загађујућих материја у воду разматрају се у секторским одељцима. На слици 9.1.1. је дијаграм тока дистрибуције воде у прерађивачкој индустрији стакла.



Слика 9.1.1. Типична дистрибуција воде у производњи амбалажног стакла [12]

## 9.2 Технике за контролу емисија у воду

У овом поглављу су дате основне информације о оним питањима која су специфична за индустрију стакла. Главни потенцијални извори загађења вода наведени су у наставку. То су:

- Одвођење површинских вода.
- Просипање или цурење из складишта сировина.
- Одводњавање воде из подручја контаминираних течним или чврстим материјалима.
- Вода која се користи за чишћење производа.
- Расхладна вода.
- Канализација и санитарни чворови.

Изузимајући отпадне воде из производње стакла за домаћинства, испуштања углавном садрже само чврсте материје, мало контаминације од уља, неке од растворљивих материјала за израду стакла (нпр. натријум сулфат) и хемикалије у води од процеса хлађења. Тамо где се користе потенцијално штетни материјали, могу се предузети мере како би се спречио њихов улазак у водени круг. Могу се користити стандардне технике контроле загађења за даље смањење емисије као што су на пример, таложење, просијавање, сепаратори уља, неутрализација и испуштање у комуналне системе отпадних вода.

Стандардне технике које се користе за контролу емисија су:

- Обезбеђивање адекватне величине (задржавање) отпадних вода.
- Инспекција / испитивање резервоара и спајање како би се осигурао интегритет.
- Заштита од препуњености (одсечни вентили, аларми итд.).
- Позиционирање вентилационих отвора и места за пуњење унутар резервоара или другог резервоара.

Генерално се надгледање емисија загађујућих материја у воде врши на композитним узорцима преузетим у периоду од два сата или на дневном нивоу (у неким државама је референтни дневни просек од четири од пет узорака). Уобичајена су стална мерења рН и температуре.

Питања која се сматрају специфичним за индустрију стакла су:

- Емисије код производње амбалажног стакла.
- Емисије код производње равног стакла.
- Континуирани одлив стаклених влакана са нитима.
- Системи за обраду воде од минералне вуне.
- Специјално стакло.
- Домаће стакло (оловно кристално, кристално стакло).
- Фритс хлађење (кругови за гашење и глодање).

### 9.2.1 Емисије у воду код производње амбалажног стакла

Као што је раније речено, главна употреба воде у овом сектору су системи за чишћење, хлађење и влажење шаржног материјала. Емисије у воде су ограничене на пречишћавање у систему за расхладну воду, воде за чишћење и отицање површинских вода. Воде за чишћење не представљају велики проблем, уобичајена су за било који индустријски објекат, то јест, јављају се инертне чврсте материје и потенцијално уље. Приликом пречишћавања вода из система за хлађење јављају се растворене соли и хемикалије које се користе у третману. Квалитет површинских вода зависи од степена сегрегације дренаже и чистоће саме локације.

Ова отпадна вода може да садржи fine честице стакла услед уситњавања и дејства механичких стругача. Канали за доношење стакла у систем за сакупљање могу донети и мале количине уља из машина или мешавине растворљивих уља/воде. Зато је неопходно постојање сепаратора чврстих материја и уља. Одвојене чврсте честице стакла се обично рециклирају са сировинама. Хлађење са отвореним кругом се обично користи да би се смањила могућност инцидената када се велике количине врућег стакла морају хладити (веће цурење пећи или други инцидент изазивају прекид операција обликовања). Испусти углавном садрже само чврсте материје (ситне делове стакла), нешто уља и хемикалије које се користе за третман у систему за хлађење водом. Најчешће се користи таложење, просејавање, употреба сепаратора уља и неутрализација у оквиру сектора [3].

### 9.2.2 Емисије у воду код производње равног стакла

Као што је раније речено, главна употреба воде у овом сектору је чишћење, хлађење и влажење шарженог материјала. Отпадне воде су ограничене на пречишћавање воде у систему за хлађење водом, чишћење и отицање површинских вода. У води се могу наћи растворене соли и хемикалије за третман воде. Квалитет површинских вода ће зависити од степена сегрегације дренаже и чистоће локације [3].

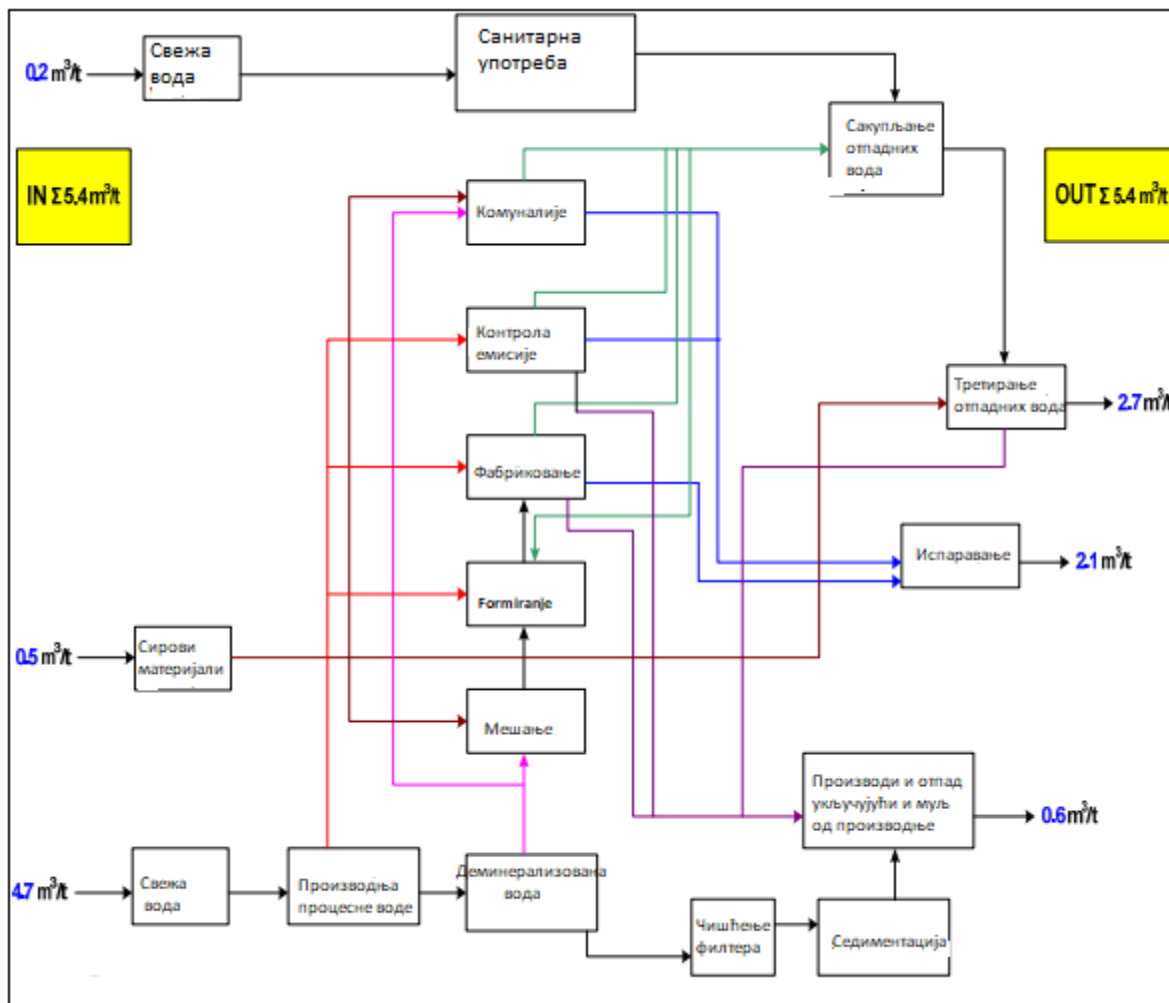
### 9.2.3 Емисије у воду код производње континуираних нити стаклених влакана

Емисије настају из подручја формирања, припреме везива, чишћења, хлађења и из система за стругање на бази воде. Главни извор емисије је подручје формирања. Због велике брзине намотача (центрифугално дејство) и кретања филамената током процеса обликовања, део нанесеног везива се баци и истисне. Он се сакупља у непосредној близини заједно са водом која периодично чисти подручје формирања и навијања. Вода прскана на нити такође је сакупљена на истом месту.

Емисије могу настати у подручју припреме везива изливањем и цурењем које се одводи у систем отпадних вода. Велике количине воде неопходне у систему за хлађење захтевају велики проток, који садржи ниске нивое хемикалија за пречишћавање воде. Укупна потрошња воде по тони готовог производа је обично од 4 до 20 m<sup>3</sup> и губици у расхладном систему (пречишћавање и испаравање) чине око 20% од ове бројке. Део воде се изгуби услед испаравања, док се већина ове воде испушта као отпадна вода. Општа пракса у сектору је испуштање у канализацију или третирање воде на лицу места.

Концентрације загађивача у отпадној води су обично врло ниске (мање од 0,2% садржаја чврсте супстанце пре било каквог третмана), због разблаживања водом за испирање и њихов садржај је углавном биоразградив. Коришћене хемикалије не садрже тешке метале или опасне материјале, али стварни састав варира од локације до локације због велике разноликости композиције везива. За неке производе се још увек користи средство за спајање на бази хрома, али ово се постепено укида.

Пример воденог биланса типичног за инсталацију од непрекинутих филаментних стаклених влакана је представљен на слици 9.2.1.



Слика 9.2.1 Пример биланса воде за непрекидну инсталацију од стаклених влакана [3]

#### 9.2.4 Емисија у воду код производње стакла за домаћинства

Као и код осталих сектора индустрије, и у овом сектору главна употреба воде је у сврху хлађења и чишћења, а емисије у воде су ограничене на систем за пречишћавање расхладне воде и воде за чишћење и отицање површинских вода. Међутим, производња одређених производа, посебно чаша које садрже олово, може да допринесе порасту емисија олова или других једињења.

Главни потенцијални извори отпадне воде су: воде за чишћење са подручја где је шаржни материјал можда изливен (који може садржати олово, арсен, антимон итд.) и воде која се користи за сечење и млевење производа. Већина процеса користи технике уклањања чврстих суспендованих честица, као на пример таложење и флокулација. Полирање киселинама такође резултује емисијом у воду. Након потапања чаше у киселину, ствара се слој оловних сулфата и хексафлуоросиликата на површини. Затим се врши испирање врућом водом која постаје кисела и која након тога садржи оловни сулфат. У зависности од хемикалија које су се користиле за неутрализацију ове воде, оловни

сулфат може даље реаговати, на пример може да се формира  $\text{CaSO}_4$  са  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  мењајући облик олова.

Процес полирања такође резултира малим уделом раствореног стакла, то јест делимично је исталожен из киселе купке и јавља се као смеша соли која након раздвајања даје „нагризајући муљ“. Овај муљ се обрађује филтрирањем како би се добио олово сулфат или реакцијом са калцијумом или натријум-карбонатом да би се добио оловни карбонат. Оба производа се могу поново употребити као сировине (поново увести у серију) или користити у другим процесима. Међутим, генерално, из техничких разлога настали муљ се одлаже на посебне депоније.

Течна фракција из обраде талога за нагризање даје кисели раствор који може бити поново употребљен у процесу полирања. Типичне концентрације измерене на месту испуштања представљене су у табели 9.2.4.1 [10].

Табела 9.2.4.1 Типичне концентрације измерене у води на месту испуштања, после третмана [10]

| Параметар                           | Измерена вредност (mg/l) |
|-------------------------------------|--------------------------|
| Укупне суспендоване чврсте материје | $\leq 50$                |
| Pb                                  | $< 0.05$                 |
| Sb                                  | $< 0.1$                  |
| F                                   | $< 6$                    |
| $\text{SO}_4$                       | $< 1000$                 |
| Угљоводоници                        | $< 1$                    |

### 9.2.5 Емисија у воду код производње специјалног стакла

Морају се узети у обзир сировине које се користе за сваки производ и као и начин обраде. Све потенцијално штетне сировине које се користе могу да се нађу у отпадним водама, посебно тамо где се рукује материјалима и где се производи секу или мељу. Уопштено, чврсте материје ће бити уклоњене и течност ће се рециклирати колико год је то изводљиво.

### 9.2.6 Емисија у воду код производње минералне вуне

У нормалним радним условима, емисије су врло ниске. Већина процеса користи затворени систем процесне воде и у тај систем се доводи расхладна вода и вода за чишћење. Ако су некомпатибилни или ако су количине превелике, можда ће морати да се врши одвојено пражњење, али већина фабрика има резервоаре за задржавање прекомерне количине вода, које се потом могу вратити назад у систем. У неким постројењима чиста загрејана вода из система за хлађење испушта се у канализацију или природни водоток. Мале количине загађене отпадне воде могу настати услед примене хемикалија, и она се обично испушта у систем за процесну воду, која се затим транспортује до постројења за

третман ван локације или се испушта у канализацију. Ако су системи лоше дизајнирани или ако се не контролишу правилно, могу настати озбиљније емисије у воде [13].

### 9.3 Емисија у површинске воде и канализацију

Отпадне воде чине атмосферске воде, воде из процеса хлађења, из случајних емисија сировина или отпадних материјала у процесу производње, санитарних чворова и од гашења пожара. У табели 9.3.1 су дате граничне вредности на месту испуштања у површинске воде. Вредности се односе на двочасовни узорак. Такође не примењују се на отпадну воду која потиче из система за хлађење и процесне воде из постројења, ни на отпадну воду из процеса електрохемијског третмана стакла као и механичке обраде оптичког стакла. Отпадна вода не сме да садржи халогеноване угљоводонике који су пореклом из помоћних материјала и адитива као што су лубриканти за хлађење. То се доказује сертификатом произвођача коришћених помоћних материјала и адитива, у коме стоји да у њима нема халогенованих угљоводоника.

Табела 9.3.1 Граничне вредности емисије на месту испуштања у површинске воде [15]

| Параметар                                          | Јединица мере       | Гранична вредност емисије |
|----------------------------------------------------|---------------------|---------------------------|
| Температура                                        | °C                  | 30                        |
| pH                                                 |                     | 6.5-9                     |
| Суспендоване материје                              | mg/l                | 30                        |
| Биохемијска потрошња кисеоника (BPK <sub>5</sub> ) | mgO <sub>2</sub> /l | 20                        |
| Хемијска потрошња кисеоника (НРК)                  | mgO <sub>2</sub> /l | 130                       |
| Сулфати                                            | mg/l                | 3000                      |
| Флуориди                                           | mg/ l               | 30                        |

### 9.4 Контрола емисија у воду

Генерално, директне емисије у водно окружење су релативно мале када је у питању индустрија стакла. Вода се користи углавном за чишћење и хлађење и може се лако рециклирати или третирати помоћу стандардних техника. Појава тешких метала (посебно олова) може се јавити у процесу производње специјалних врста стакла и стакла за домаћинства.

Следеће опште принципе треба редовно примењивати за контролу емисија у воду:

- Коришћење воде треба оптимизирати и отпадну воду поново користити или рециклирати.
- Ризик од контаминације процесних или површинских вода треба минимизирати.

- Системи за пречишћавање отпадних вода могу максимизирати уклањање загађивача, на пример метала, коришћењем поступака таложења и филтрације. Комбинација загађивача дефинисаће методе и реагенсе које се користе.
- Токове отпадних вода треба држати одвојене да би третман био ефикаснији. Међутим, својства различитих токова отпада треба да буду коришћена тамо где је могуће како би се избегло додавање додатних хемикалија, нпр. неутралишући отпадну киселину и алкална средства.

## 10. Отпадне воде у „Српској фабрици стакла” а.д. Параћин

Пре 112 година, на темељима изгореле Минхове Текстилне фабрике у Параћину подигнута је, Српска фабрика стакла. Настала је из домаћег акционарског капитала, а групу београдских трговаца који су били први власници фабрике предводили су Миливоје Поповић и Сава Савић који је био и народни посланик. Прво је подигнута једна стакларска пећ од 14 лонаца за ручну производњу у којој је радило око 350 радника у производњи шупљег и пресованог стакла. 1922. године се обнавља производња стакла и почиње да се производи кристално стакло, уводи се ручно-машинска производња и проширује асортиман на пресоване чаше, тањире, свећњаке, вазе. У свом асортиману пре Другог светског рата стаклара је имала око 1.300 артикала, пресованог и дуваног стакла. Највише се производило амбалажно стакло, за употребу у трговини, угоститељству и привреди (боце, тегле, чаше и сл.). Најстарије стакларске технике биле су ливење стакла у калупе, пресовање и дување (у калупу и слободно). Параћинска стаклара је производила и предмете од кристалног стакла у боји, тзв. иберфанг. По овоме је била позната као једина стаклара у Југославији, и једна од ретких у Европи. Фабрика је после рата имала три стакларске пећи, а седамдесетих чак 14. 2012. године започета су значајна инвестициона улагања у модернизацију и реструктуирање производних капацитета у “Српској фабрици стакла” а.д. Производња је увећана на 490 тона стаклене масе за 24 сата или преко 170.000 тона годишње. Данас „Српска фабрика стакла“ извози 46%, и покрива 50% домаћег тржишта. Запошљава око 500 радника.

Када се говори о отпадним водама на локацији се генеришу следећи токови отпадних вода:

- Атмосферске отпадне воде,
- Санитарно – фекалне отпадне воде,
- Технолошке отпадне воде.

Укупна количина отпадних вода које се генеришу у кругу фабрике, а потичу од атмосферских отпадних вода, технолошких отпадних вода и санитарно-фекалних отпадних вода, које на годишњем нивоу износе приближно 482.010,6 m<sup>3</sup>. Санитарно – фекалне отпадне воде, које се генеришу у објектима „СФС“, који се налазе ван круга фабрике се упуштају директно у градску канализацију, а санитарно-фекалне воде које се генеришу у кругу фабрике, заједно са атмосферским и технолошким отпадним водама, се пре упуштања у градску канализацију одводе на хемијски предтретман. Количина санитарно – фекалних отпадних вода која се генерише ван круга Српске фабрике стакла се не мери. Технолошке отпадне воде, помешане са атмосферским отпадним водама и санитарно-фекалним отпадним водама које се генеришу у кругу фабрике, одводе се на уређај за хемијски предтретман, преко ретензионог базена за прихватање већих количина отпадних вода (V=3.600 m<sup>3</sup>). Задатак уређаја за пречишћавање отпадних вода је примарно пречишћавање односно довођење квалитета отпадних вода на ниво за упуштање у градску канализацију. Ове отпадне воде се градском канализацијом одводе на коначан третман на крају градског система, пре упуштања у реципијент. Максималне дозвољене концентрације загађујућих материја које се испуштају било у градску канализациону мрежу било у реципијент, дате су у Одлуци о изградњи, одржавању и експлоатацији

канализационе мреже отпадних вода града Параћина (14.04.1993.) „Српска фабрика стакла“ а.д. Параћин је поседовала водопривредну дозволу (од 03.03.1999. год.) издату од стране Министарства пољопривреде, шумарства и водопривреде, Републичке дирекције за воде Београд, која је истекла 30. јануара 2002. године. Фабрика је тренутно у процесу прибављања водне дозволе за захватање вода из водотока реке Црнице, захватање вода путем бушених бунара у приобаљу реке Црнице, коришћење ових вода за потребе технолошког поступка и испуштање вода из отвореног канала Јаза у водоток реку Црницу, као и испуштање пречишћених технолошких вода преко система-предтретмана у реципијент-градску канализацију насеља Параћин. „Српска фабрика стакла“ а.д. Параћин поседује 4 бунара, при чему су два у функцији (бунари Б1, дубине 15 m и СБ1, дубине 9 m) и потпуно су опремљени кућицама, мерачима протока, пумпама итд. У тренутној експлоатацији је само један бунар, из кога се фабрика снабдева водом, искључиво за технолошке потребе. Друга два бунара нису у употреби јер не постоји пратећа опрема (пумпа, мерачи, струја, цеви и сл.). Количина захваћене воде из бунара је, у 2009. години, износила 550.000 m<sup>3</sup>. Припремљено је још 5 бушотина за евентуално проширење снабдевања технолошким водом. Услед непостојања пратеће опреме (пумпе, мерачи, струја, цеви и сл.) у 2009. години вода из Јаза, текућег реципијента реке Црнице, није захватана. Вода из Јаза служи само као алтернатива за евентуалне противпожарне потребе или се користи у случају престанка рада бунара. Количина захваћене воде из градског водовода у 2009. години износила је 32.096,0 m<sup>3</sup>. Испитивање квалитета отпадних вода се врши 4 пута годишње, у складу са Правилником о начину и минималном броју испитивања квалитета отпадних вода („Сл. гласник СРС“, бр. 47/83 и 13/84), Законом о водама („Службени гласник СРС“, број 46/91), Правилником о опасним материјама у водама („Службени гласник СРС“, број 31/82), Одлуком о изградњи, одржавању и експлоатацији канализационе мреже отпадних вода града Параћина (14.04.1993.). Испитивање се врши од стране Института за јавно здравље Крагујевац. Узорковање се врши на улазу и на излазу из система за пречишћавање отпадних вода. С обзиром да на снагу ступио нови Закон о водама („Службени гласник РС“, број 30/2010-81, 93/2012-27, 101/2016-6, 95/2018-388, 95/2018-267), испитивања квалитета отпадних вода врше се у складу са новим законом. Физичко-хемијска испитивања површинске воде-реке Црнице до сада нису вршена, јер у 2009. години није вршено испуштање отпадне воде директно у реку Црницу. Разлог томе је смањено захватање воде из бунара и водовода, а самим тим није долазило ни до преливања воде из ретензионог базена, који је предвиђен за прихват већих количина воде од киша, као и индустријске воде која се преко преливника испушта у реку Црницу. Река Црница на делу од изворишта до Поповца припада класи вода I, а део од Поповца до ушћа у Велику Мораву класи IIa. Према Уредби о категоризацији вода („Сл. гласник СРС“, бр. 5/68), део реке Црнице који пролази поред Српске фабрике стакла припада класи вода IIa. у складу са Уредбом о класификацији вода („Сл. гласник СРС“, бр. 5/68). Показатељи квалитета и граничне вредности за воде класе IIa приказани су у Табели 10.1.

Табела 10.1. Приказ граничних вредности за воде [15]

| Показатељ                                                   | МКД за водотокове класе IIa |
|-------------------------------------------------------------|-----------------------------|
| Суспендоване материје при сувом времену mg/l                | Највише до 30 mg/l          |
| Укупни суви остатак при сувом времену                       | Највише до 1000 mg/l        |
| pH вредност                                                 | 6.8-8.5                     |
| Растворени кисеоник                                         | Минимално 6 mg/l            |
| Петодневна биохемијска потрошња кисеоника, БПК <sub>5</sub> | Највише 4 mg/l              |
| Степен сапробности по Лимбану                               | Бетамезосапробни            |
| Највероватнији број колиформних клица у 100 mg воде         | 6000                        |
| Видљиве отпадне материје                                    | Без                         |
| Приметна боја                                               | Без                         |
| Приметан мирис                                              | Без                         |

### 10.1. Третман отпадних вода

Концепцијско решење одвода отпадних вода реализовано је постављањем колектора за технолошке, атмосферске и санитарно-фекалне отпадне воде које се генеришу у кругу фабрике, потом, колектора за прихват санитарно-фекалних отпадних вода и изградњом система за предтретман технолошких отпадних вода. Канализациони систем технолошких и санитарно-фекалних вода (колектор за прикупљање технолошке и санитарно-фекалне воде заједно са цевоводом) су од бетонског материјала. Све технолошке отпадне воде у „Српској фабрици стакла”, помешане са атмосферским водама (кишницом) и санитарно-фекалним отпадним водама које се генеришу у кругу фабрике, одводе се на уређај за хемијски предтретман, преко отвореног, бетонског ретензионог базена за прихватање већих количина отпадних вода ( $V=3600 \text{ m}^3$ ). Из овог базена отпадна вода се упућује, преко мерача протока на уређај за пречишћавање отпадних вода, а затим испушта директно у градску канализацију. У случају великих киша (када се ретензион базен препуни), мања количина отпадних вода се преко преливника ретензионог базена одводи директно у реципијент- реку Црницу. Колектор са санитарно-фекалним отпадним водама које се генеришу у објектима „Српске фабрике стакла”с, који се налазе ван круга фабрике, уводи се директно у градску канализацију.

## 10.2. Постројење за третман отпадних вода

Задатак уређаја за пречишћавање отпадних вода је тзв. „примарно пречишћавање“ тј. довођење квалитета ових вода на ниво за упуштање у градску канализацију. Систем за хемијски предtretман отпадних вода састоји се од:

- прихватног базена (димензија 3,0 x 3,0 m),
- кинете за смештај цевног мерача протока и цевног мешача (дим. 1,5 x 12,5 m),
- базена за сепарацију грубих честица, одвајање уља и сепарацију финих честица тзв. гравитациони сепаратор (дим. 5,8 x 6,0 m),
- пратећег објекта (командна зграда, дим. 4,0 x 6,0 m). Отпадне воде на уређај долазе гравитационо.

Испред самог објекта, уређаја се налази тзв. сабирна шахта која има вишеструку улогу. Преко ове шахте се врши усмеравање отпадних вода према уређају за пречишћавање, димензионисан на 180 m<sup>3</sup>/h. У случају већих дотока постоји могућност интервенције и регулисање дотока преко темељног испуста (отварањем одговарајућег вентила), ако и то није довољно, постоји отворени цевовод са бетонском запреком за доток вода у ретенцију и даље преко прелива у реципијент. Овакав ток вода је само за инцидентне ситуације и о оваквим ситуацијама се води упис у дневник рада уређаја. Пошто у сабирној шахти долази и до одређеног таложења суспендованог материјала, треба проверавати ниво талога (обичном летвом) и привремено је чистити. Испуштање муља може бити преко темељног испуста или одговарајућом вакуум цистерном. Отпадне воде, одговарајућим цевоводом преко мерача протока долазе на уређај за пречишћавање. Мерач протока је стално укључен-очитавање је на инструменту. Обавезно се води евиденција у дневнику о количини отпадних вода. За случај интервенције на мерачу протока постоји паралелан вод тако да је могуће искључење дела на коме се налази мерач протока. Регулисање овог дела се врши вентилима у каналу између прихватне шахте и објекта. У даљем току, отпадна вода долази у гравитациони сепаратор. Задатак овог сепаратора је издвајање пливајућих уља и суспендованих материја, додавањем раствора полиелектролита.

Сам гравитациони сепаратор се састоји из три дела. У првом делу је примарни таложник у коме се врши издвајање суспендованих садржаја веће специфичне тежине, као и одвајање пливајућих уља. Суспендовани садржаји се с времена на време чисте вакуум цистерном. Сама провера висине слоја овог талога се врши летвом и када тај слој достигне 60-80 cm, чисти се. Контрола-провера висине слоја и самочишћење се евидентирају кроз дневник. Издвојено уље са површине се скида помоћу аутоматског тракастог скидача уља. Издвајање је засновано на адхезији уља и инок траке. Уљни филм се транспортује навише и помоћу стругача се одводи у прихватни контејнер. Одржавање аутоматског скидача уља се своди на одржавање моторедуктора. Уље у редуктору се мења на сваких 6 месеци. Издвојено уље се прихвата у контејнер за уље. Постоје два-један радни и један резервни. У другом делу је, између примарног и секундарног таложника, ламелни сепаратор. Ток отпадне воде кроз овај уређај који нема покретних делова је ламинаран. На тај начин је

омогућено издвајање пливајућих уља и издвајање лебдећих материја. У трећем делу је секундарни таложник у коме се врши издвајање секундарног суспендованог материјала. Ниво издвојеног талога се мери летвом и када достигне висину од 60 до 80 cm чисти се као и у случају примарног таложника. Примарно пречишћене отпадне воде из секундарног таложника преко преливног канала и излазног шахта одлазе у градску канализацију. Пројектном документацијом дефинисана је потрошња полиелектролита у границама 1-5 kg/m<sup>3</sup> у предвиђено дозирање 0,1 % раствора, а све према количини отпадних вода. Као полиелектролит се користи кукурузни скроб ИПОКОЛ ЕГ-720 производње “ИПОК” из Зрењанина. Контрола отпадних вода врши се редовно од стране Института за јавно здравље Крагујевац, у складу са Законом. Издвојено уље са површине сепаратора се скида помоћу аутоматског тракастог скидача уља и одводи се у прихватни контејнер за уље, а потом се складишти на адекватан начин, у кругу фабрике, на за то предвиђено место, док се не стекну могућности и услови за његово коначно збрињавање.



*Слика 10.2.1. Аутоматски тракасти скидач уља*



*Слика 10.2.2. Прихватни контејнер за уље*



*Слика 10.2.3. Пречишћења отпадна вода*

Полиелектролит који се употребљава за хемијско пречишћавање отпадних вода је „ИПОКОЛО ЕГ-720“, производ предузећа “ИПОК” из Зрењанина. То је инертна неотровна хемикалија органског порекла у облику бледог до слабожутог финозрнастог праха без мириса, произведеног на бази специјалне модификације кукурузног скроба.

Спада у групу хладнобубривих скробова. Нерастворан је у хладној води, али кувањем већ на 75 °C бубри и прелази у пастозни облик. Основне карактеристике овог полиелектролита су: садржај влаге 13%, рН вредност 6,5-7,0 и вискозност сса 800 ВЈ (оптерећење 350 g конц. 50 g/400 ml) Пројектном документацијом је пројектована потрошња у границама од 1 до 5 mg/l као 0,1% водени раствор. Најповољнија количина се одређује емпиријски за време експерименталног рада у стварним условима. Складиштење полиелектролита се врши изнад припремно дозирне посуде у силосу ПВЦ од 50 l из којег се по потреби одводи пужним дозатором у припремни део посуде у ком се затим меша са водом електромоторним мешачем. Припремљени раствор се хидраулички истисне по потреби у дозирни део посуде из којег га дозирна пумпа потисне у статички мешач. Као алтернатива наведеном полиелектролиту, могу се користити и друга коагулантна и флокулантна средства: – алуминијум-сулфат – гвожђе-хлорид – силицијум-диоксид. Квалитет отпадних вода које се упуштају у градску канализацију мора да задовољава услове прописане у Одлуци о изградњи, одржавању и експлоатацији канализационе мреже отпадних вода града Параћина (14.04.1993.)

### 10.3. Емисије отпадних вода

Атмосферске отпадне воде могу бити загађене чврстим честицама сировина, најчешће песка који се складишти на отвореним бетонским платоима у кругу фабрике, као и честицама репроматеријала (дрво, фолија, картон и сл.). Атмосферске воде могу садржати и уља која потичу са простора гараже (места за паркирање возила, канали за прање возила), са локације пумпе за дизел гориво као и машинских радионица за одржавање.

Санитарно-фекалне воде потичу из свих објеката са санитарним чвором (производни погони, управна зграда, менза, лабораторија и др.). Отпадне воде из лабораторије се уливају у фекалну воду. Лабораторија користи широк дијапазон хемикалија, али углавном неорганског порекла. Најчешће се користе киселине (хлороводонична, сумпорна, азотна) као и базе (амонијак, натријум-хидроксид и др.), водени раствори соли, најчешће соли метала.

У технолошком поступку вода се употребљава као средство за хлађење електрода или фидера, било чиста или са додатком уља као емулзија, затим као средство за прање, а одређени део се користи у поступку брушења, за образовање суспензија код слободних абразива и у поступку гравирања за хлађење абразивних кругова. Чиста вода која се користи као средство за хлађење, укључена је у рецикулационе системе фабрике, док су вода са додатком адитива и истрошена суспензија као и отпадна вода која настаје у поступку неутрализације након хемијског полирања, укључене у проточне системе и испуштају се као отпадна вода. Отпадне воде из рецикулационих система се одводе на предтретман, а потом у градску канализацију. Испуштање ове технолошке отпадне воде се ретко врши, само у случајевима чишћења система. Отпадне воде су најчешће загађене уљима и мазивима који се користе за подмазивање машина и стакларског алата (калупа), као и седиментним и суспендованим материјама.

Атмосферске отпадне воде заједно са технолошким отпадним водама и санитарнофекалним отпадним водама које се генеришу у кругу фабрике одводе се на уређај за хемијски предtretман. Отпадне воде, пречишћене од уља и масти се упуштају у градску канализациону мрежу. Санитарно-фекалне отпадне воде се са технолошким и атмосферским отпадним водама мешају код главне капије. Санитарно-фекалне воде које се генеришу у објектима „Српска фабрика стакла“, који се налазе ван круга фабрике, не одлазе на предtretман, већ се директно одводе у градску канализациону мрежу и њихове количине се не мере.

#### **10.4. Утицај на квалитет водних тела**

Физичко-хемијска и хидробиолошка испитивања површинске воде, реке Црнице, нису вршена, јер нису вршена директна испуштања отпадних вода у тај реципијент. Отпадне воде из круга фабрике се одводе на хемијски предtretман отпадних вода, након чега се пречишћена отпадна вода спаја са санитарно-фекалним отпадним водама које се генеришу у објектима „СФС“ ван круга фабрике и одводи у градску канализацију. Ове воде, пре упуштања у реку Црницу пролазе кроз систем за пречишћавање.

#### **10.5. Контрола и мерење**

Контрола и праћење квалитета отпадних вода које се упуштају у градску канализациону мрежу регулисано је:

- Правилником о начину и минималном броју испитивања квалитета отпадних вода („Службени гласник СРС“, број 33/2016)
- Законом о водама („Службени гласник РС“, број 101/2016 и 95/2018)
- Правилником о опасним материјама у водама („Службени гласник СРС“, број 31/82)
- Одлуком о изградњи, одржавању и експлоатацији канализационе мреже отпадних вода града Параћина (14.04.1993.)

Квалитет отпадне воде у фабрици „Српска фабрика стакла“ а.д. Параћин прати се на улазу у постројење за пречишћавање и на излазу из постројења за пречишћавање отпадних вода, 4 пута годишње. На узорцима се врше физичко-хемијска и микробиолошка испитивања. На основу резултата добијених испитивањем физичко-хемијских карактеристика отпадних вода фабрике „Српска фабрика стакла“ а.д. Параћин, може се закључити да отпадне воде, како на улазу у систем за пречишћавање, тако и на његовом излазу не показују знаке оптерећења ни по једном од посматраних параметара. Резултати испитивања микробиолошких карактеристика отпадних вода на улазу у систем за пречишћавање указују на присуство индикатора фекалног загађења високог степена, које је карактеристично за санитарне отпадне воде, док резултати испитивања микробиолошких карактеристика отпадних вода на излазу из система за пречишћавање указују на присуство индикатора фекалног загађења средњег степена, које је карактеристично за санитарне отпадне воде. У фабрици „Српска фабрика стакла“ а.д. Параћин вршено је и испитивање система за пречишћавање отпадних вода у циљу

утврђивања степена пречишћавања тј. утврђивања ефикасности рада постројења. Аtestирање ефикасности система за пречишћавање отпадних вода извршио је Институт за јавно здравље Крагујевац, сходно Правилнику о садржини техничке документације која се подноси за добијање водопривредне сагласности и водопривредне дозволе („Службени гласник СРС“, број 9/67). С обзиром да су отпадне воде мешавина технолошких, атмосферских и санитарно-фекалних отпадних вода које се генеришу у кругу фабрике, параметри који су праћени су: масти и уља, суспендоване и седиментне материје. На бази резултата физичко-хемијских испитивања, извршених од стране Института за јавно здравље Крагујевац, закључено је да постројење продукује излазну отпадну воду у којој је садржај масти и уља, седиментних и суспендованих материја у дозвољеним границама, које су предвиђене Главним пројектом сакупљања и пречишћавања отпадних вода „Српска фабрика стакла“ а.д. Параћин.

У фабрици „Српска фабрика стакла“ а.д. Параћин до сада нису вршена мерења квалитета земљишта и подземних вода. Планом вршења мониторинга и Програмом мера прилагођавања рада постојећег постројења прописаним условима предвиђена је уградња пиезометара код пумпне станице, код интерне депоније, код резервоара за мазут и резервоара за пропан-бутан гас. Планом вршења мониторинга је, такође, предвиђено и мерење квалитета подземних вода тј. одређивање садржаја тешких метала, уља и масти и фенола у подземним водама, два пута годишње. Мерење квалитета земљишта тј. одређивање садржаја опасних и штетних материј, биће вршено у складу са Правилником о дозвољеним количинама опасних и штетних материја у земљишту и води за наводњавање („Сл. гласник РС“, бр. 23/94), што је, такође, предвиђено Планом вршења мониторинга.

## 11. Закључак

Индустрија стакла у свету и код нас константно повећава обим производње, што доводи до емисија материја и загађења ваздуха и воде, а све то значајно утиче на животну средину. У производњи и бизнису највише се обраћа пажња на потражњу одређеног производа, а занемарују се последице и негативне стране производње истог.

У оквиру овог рада и истраживања анализиране су емисије које се јављају у ваздух и воду, а како би се избегло загађење воде пожељно је вршити рециклажу коришћене воде и пречишћавање пре пуштања у токове река. Рециклажа представља општи термин за све елементе који се могу обрадити, мора се спроводити у што већој мери. У процесу смањивања загађења имамо два избора: више производње – више рециклирања – до мањег загађења, или пак, мање производње – ради мањег загађења. Данас је познато да се у богатијим земљама и богатијим друштвима више пажње посвећује очувању екосистема и очувању природе планете Земље, што нам говори да се на сиромашније земље и друштва мора утицати у смислу едукације и схватања проблема, али истовремено је потребно пружити и финансијску и подршку у технолошком и техничком смислу.

Још један начин повећања производње а смањења штетности исте је и побољшавање и модернизовање пећи које се користе у производњи стакла, и модернизовање свих осталих техничких елемената ради постизања мање потрошње енергије и штетних емисија.

Примарне мере описане у овом раду укључују модификације сировина, смањење температуре на површини, оптимизујући положај горионика и побољшање техника пуњења пећи.

Примарне технике за смањење емисије  $SO_x$  укључују одабир горива са малим садржајем сумпора и смањење нивоа сулфата додатих у серију за рафинирање и контролу оксидације. Познато је да се секундарне технике сувог и полусувог чишћења могу применити у индустрији стакла. Пажљивим одабиром сировина могу се минимизирати примарне технике које смањују испарљивост, снижавањем температура, смањењем протока ваздуха и минимизирањем турбуленције. Те технике укључују повећану употребу рециклираног стакла.

## 12. Литература

- [1] Schott, Schott Guide to Glass, second edition, Ed HG Pfaender, Chapman & Hall, 1996.
- [2] Glass Aliance Europe, Statistical report, 2019-2020.
- [3] CPIV, BAT Reference Document for the European Glass Industry, Comité Permanent des Industries du Verre, 1998.
- [4] UKDoE, Pollution Control at Large Glass Works, Environmental Resources Limited, 1991.
- [5] VDI 3469-5, Emission control: Production and processing of fibrous materials - High temperature insulation wool (Verein Deutscher Ingenieure), March 2007.
- [6] IPC Guidance S2 3.03, Manufacture of glass fibres, other non-asbestos mineral fibres, glass frit, enamel frit and associated processes, 1996.
- [7] Reference Document of the European Tableware and Domestic Glass Industry for the implementation of Directive 96/61/EC, Comité Permanent des industries du Verre, 1998.
- [8] Special Glass, Reference Document of the European Special Glass Industry for the implementation of Directive 96/61/EC, Comité Permanenet des Industries du Verre, 1998.
- [9] Best Available Techniques (BAT) Reference Document for the Manufacture of Glass Industrial Emissions Directive 2010/75/EU (Integrated Pollution Prevention and Control), <http://eippcb.jrc.ec.europa.eu>
- [10] CPIV Update for Glass BREF, 'Breakdown between glass sectors', 2007.
- [11] IPPC Reference Document on Best Available Techniques in the Glass Making Industry, European Commission <http://eippcb.jrc.es>
- [12] EURIMA, BAT Reference note on insulation wool production, European Insulation Manufacturers Association, 1998.
- [13] Sector Guidance Note IPPC SG 2 Integrated Pollution Prevention and Control (IPPC), Secretary of State's Guidance for A2 Activities in the Glassmaking Sector, 2006
- [14] Уредба о граничним вредностима емисије загађујућих материја у воде и роковима за њихово достизање, "Сл. гласник РС", бр. 67/2011, 48/2012 и 1/2016
- [15] Уредба о граничним вредностима емисија загађујућих материја у ваздух из стационарних извора загађивања, осим постројења за сагоревање, "Сл. гласник РС", бр. 111/2015