



Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije  
Sveučilište u Zagrebu

Diplomski studij **EKOINŽENJERSTVO**

Kolegij:

## Vrste onečišćenja karakteristične za rafinerijsku proizvodnju

(Zavod za tehnologiju nafte i petrokemiju / Savska cesta 16 / tel. 4597-128 / evidov@fkit.hr)



### Stanje

Rastuće onečišćavanje okoliša, rastući zahtjevi spram prirodnih resursa te rezultirajući zahtjevi za održivim razvojem definirani Agendom 21, doveli su do porasta interesa za novim tehnologijama i pristupima industrijskom razvoju.

Tako, «...industrijska ekologija izranja kao pristup primjeni okolišno održivog ekonomskog razvoja» (Côté & Rosenthal 1998).

**CILJ** - iznalaženje obećavajuće strategije za promoviranje održivog industrijskog razvoja i provedba industrijskog ekološkog koncepta.  
Također, osiguravanje novih modela razvoja lokalne ekonomije.

## SADRŽAJ

**Rafinerije i petrokemijska industrija:** *sirovine, procesi i proizvodi*

**Vrste otpada**

**Vrste onečišćivača i onečišćivala**

**Najveći izvori i mjesta nastanka onečišćenja**

**Načini (tehnološka rješenja) smanjenja onečišćenja**

**Sigurnost i okoliš:** [STL \(M/SDS\)](#), [BAT](#), [BREF](#), [IPPC](#)

### Razvoj rafinerijske i petrokemijske proizvodnje u Hrvatskoj

**Prva rafinerija nafte u Hrvatskoj** - 1883. u Rijeci, jedna od prvih u Europi  
1927. Rafinerija Sisak (Royal Dutch Shell Co.)  
Danas ukupni kapacitet prerade oko  $8,5 \cdot 10^6$  t g<sup>-1</sup>.

1950. u Kaštel Sućurcu postrojenje za proizvodnju monomera **vinil-klorida** na temelju acetilena, kao i postrojenja za proizvodnju **poli(vinil-klorida) (PVC)**, postupcima emulzijske i suspenzijske polimerizacije.



1963. godine prvi cjeloviti hrvatski petrokemijski kompleks, **Organska kemijska industrija (OKI)** Zagreb. Procesom pirolize benzina dobivani su **etilen**, **propilen** i **C4-ugljikovodici**, a zasebnim postupcima *kumen*, *fenol*, *acetone* i *stiren*.

Tvornica petrokemijskih proizvoda u Kutini - **Petrokemija d.d.** od 1998. godine, izgrađena je 1968. godine (kapaciteta 750 tisuća tona), a 1978. položen je i temeljni kamen za nova postrojenja mineralnih gnojiva kapaciteta 1,2 milijuna tona (u rad puštena koncem 1984.).

## Onečišćenja nastala u rafinerijskoj industriji

**ONEČIŠĆIVALA** - štetne tvari i štetni oblici energije koji onečišćuju okoliš (zrak, voda, tlo).

**TEHNOLOŠKI OTPAD** - opasni i inertni



**OPASNI OTPAD** – otpad koji sadrži **eksplozivne, zapaljive, reaktivne, toksične, kancerogene, mutagene** i druge štetne tvari, te zahtijeva posebne mjere postupanja i obrade. Mjere određuju nacionalne i međunarodne norme i propisi.

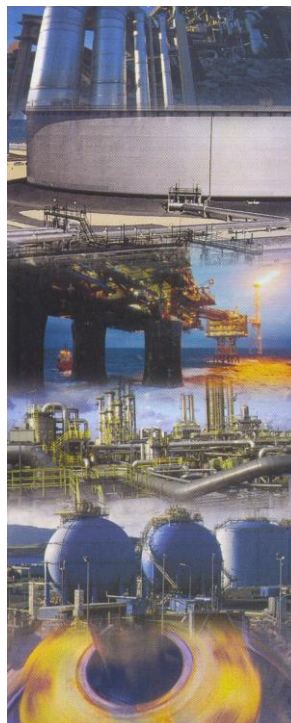
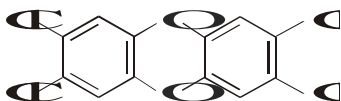
**INERTNI OTPAD** – ne sadrži štetne tvari i ne zahtijeva posebnu obradu.

**RECIKLIRANJE** – djelatnost ponovne obrade otpada u proizvodnom procesu, uključujući i organsko recikliranje, ali ne i korištenje u energetske svrhe (Zakon o otpadu, NN 151/03).

### Ekologija kemijskih procesa

- Novi tehnološki procesi kao i nova rješenja koja osiguravaju objedinjeni sustav zaštite okoliša: od sirovine do proizvoda
- Zbrinjavanje otpadnih materijala
- Staklenički plinovi
- Ugljikov monoksid
- Halogenirani ugljikovodici (dioksini)

...



**Metode i norme**

**ASTM** (American Society for Testing and Materials)

**DIN** (Deutsches Institut für Normung), DIN 51567 i DIN 51751

**IFP** (Institute Francaise du Petrole) IFP 24155

**ГОСТ** (Gosudarstvenij standard), ГОСТ 2177-82

**ISO** (International Organization for Standardization)

**Zakoni i ekološke norme (ISO 14000) određuju najviše vrijednosti štetnih sastojaka u proizvodima kao i u otpadnim plinovima izgaranja.**

**Onečišćenja u naftnoj i petrokemijskoj industriji**

Onečišćenja u petrokemijskoj industriji prema vremenu i mjestu nastaju tijekom procesa:

- pridobivanje i transport sirove nafte i plina
- daljnjih procesa prerade.

**Onečišćenje zraka (atmosfera) je najznačajnije**

**Direktno** (oslobađanje hlapivih sastavnica)

**Indirektno, naknadno** (*obrada, izdvajanje sastavnica-sirovina za daljnju proizvodnju*)

Primjer: *Clausovo postrojenje* – zakonska regulativa – definiran sadržaj pojedinih tvari.

**Onečišćenje vodenih površina**

- nekontrolirani izljevi uslijed nezgoda
- kontrolirano ispuštanje u vodonosne sustave

**Onečišćenje tla**

**Direktno** – nekontrolirani izljevi uslijed nezgoda

**Indirektno** npr. kisele kiše i sl.

Onečišćivala atmosfera dijele se na primarna i sekundarna.

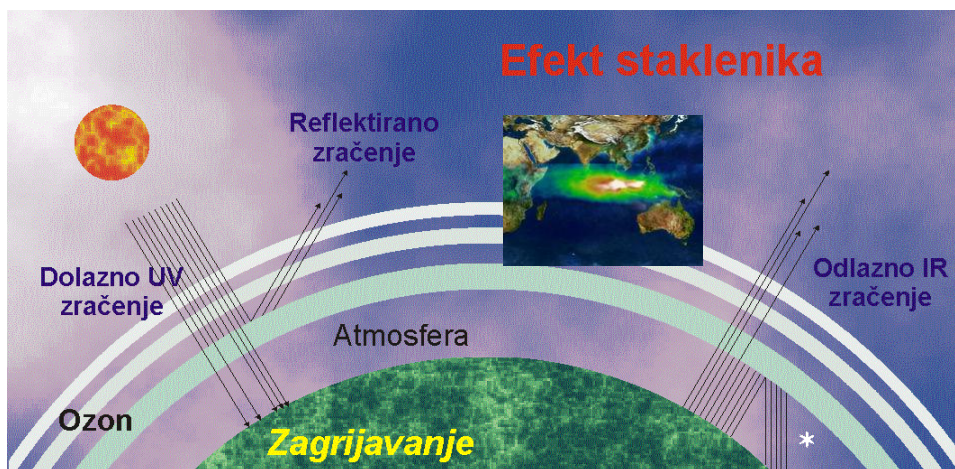
**Primarna onečišćivala:**

- CO<sub>2</sub>, CO, NO<sub>x</sub>, SO<sub>x</sub>,
- ugljikovodici (HC)
- freoni, haloni
- smog
- prašina
- toplina
- radioaktivna zračenja

**Sekundarna onečišćivala** – nastaju kao posljedica kemijskih reakcija između primarnih onečišćivala zraka i drugih atmosferskih čimbenika (vode, Sunčevog zračenja – fotokemijski smog, tvari koje mogu biti rezultat sinergijskog djelovanja više tvari i / ili oblika energije ).

**PRAVNE MJERE ZAŠTITE ATMOSFERE**

- Zakon o zaštiti okoliša ( N.N. br. 82/94. )
- Zakon o zaštiti zraka (N.N. br. 48/95. )
- Uredba o preporučenim i graničnim vrijednostima kakvoće zraka
- Uredba o graničnim vrijednostima emisija u zrak
- Pravilnik o procjeni utjecaja na okoliš



\* staklenički plinovi (produkti izgaranja i razgradnje fosilnih goriva i organskog otpada: *ugljkov dioksid, dušikovi oksidi, vodena para, metan*; produkti industrijskih procesa: *fluorirani ugljikovodici, sumporov heksafluorid*) zadržavaju dio IR zračenja uzrokujući zagrijavanje Zemlje i donjih slojeva atmosfere

Apsorpcija topline po molekuli: CO<sub>2</sub> (1) < CH<sub>4</sub> (21) < N<sub>2</sub>O (270) << FC

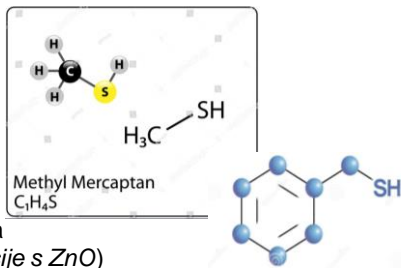
## Uklanjanje kiselih plinova (sulfidi i spojevi sumpora, ugljikovi i dušikovi spojevi)

Sumporovodik ( $H_2S$ ) je štetan zbog svoje **korozivnosti** i **toksičnosti**. Ima jak karakterističan miris.

Merkaptani R-SH, su povezani sa sulfidima i prisutni npr. u **kaustici** i **FCC kondenzatima**.

Izrazito su hlapljivi u obrnutom razmjeru s njihovom molekulnom masom.

$CH_3SH$  se može ukloniti stripiranjem.



$H_2S$  – oksidacija do elementarnog sumpora  
(Clausov postupak, kelatni postupak, reakcije s  $ZnO$ )

CO u  $CO_2$

$CO_2$  – trgovanje ugljikom, ugljikov otisak (carbon footprint)

## Onečišćivala hidrosfere

- tvari (otpad) organskog porijekla
- industrijski otpad
- industrijske otpadne vode (fenoli, kiseline, lužine, toplina)
- teški metali: Cr, Hg, Pb, Cd, Sn
- N, P, (deterdženti, gnojiva)
- toplina
- radioaktivnost
- *pesticidi*

### **PRAVNE MJERE ZAŠTITE LITOSFERE**

- Zakon o zaštiti okoliša (N.N. Br. 82/94 )
- Zakon o prostornom uređenju ( N.N. br.30/94)
- Zakon o građenju ( N.N. br.33/95 )
- Zakon o poljoprivrednom zemljištu (N.N. br. 48/95 )
- Zakon o kvaliteti, kontroli kvalitete i prometu mineralnih gnojiva (N.N. Br. 43/92 )
- Zakon o šumama (N.N. Br. 76/93 )



Pravilnik o graničnim vrijednostima emisija otpadnih voda  
NN 26/2020

Obrazac A1 - OČEVIDNIK KOLIČINA ISPUŠTENE OTPADNE VODE

Naš broj: \_\_\_\_\_ Datum: \_\_\_\_\_

Ime i prezime: \_\_\_\_\_ Tel: \_\_\_\_\_  
e-mail: \_\_\_\_\_ Mob: \_\_\_\_\_

Podaci o ispuštaju: Naziv ispušta: \_\_\_\_\_ Koordinate točnog ispuštanja (HTRS99TM): N \_\_\_\_\_ E \_\_\_\_\_  
Oznaka ispušta: \_\_\_\_\_

Podaci o mjerjnom oknu: Vrsta mj. okna: \_\_\_\_\_ Koordinate mjernog okna (HTRS99TM): N \_\_\_\_\_ E \_\_\_\_\_  
Dijelovi mj. okna: \_\_\_\_\_  
Način mjerenja: \_\_\_\_\_  
Vrsta mj. uređaja: \_\_\_\_\_

Način određivanja količina ispuštenih voda: \_\_\_\_\_

MJESEC	KOLIČINA ISPUŠTENE OTPADNE VODE (m <sup>3</sup> )						UKUPNO
	TEHNOLOŠKA VODA*	SANITARNA VODA	RASHLADNA VODA	OBORISKA ONEČIŠĆENA VODA	PROCJEDNA VODA	STRANE INFILTRIRANE VODE	
Šećanj							0,00
Vejača							0,00
Čizjak							0,00
Travanj							0,00
Svibanj							0,00
Lipanj							0,00
Srpanj							0,00
Kolovož							0,00
Rujan							0,00
Listopad							0,00
Studeni							0,00
Prosinac							0,00
<b>Mjesno</b>	<b>0,00</b>	<b>0,00</b>	<b>0,00</b>	<b>0,00</b>	<b>0,00</b>	<b>0,00</b>	<b>0,00</b>

\* Industrijska otpadna voda iz tehnološkog procesa.

Pod navedenim kaznenom odgovornošću izjavljujem da su podaci u ovom očevidniku vjerodostojni i istiniti.

M.P. \_\_\_\_\_  
Odgovorna osoba onečišćivača  
ime i prezime \_\_\_\_\_

## Parametri karakteristični za naftnu i petrokemijsku industriju

Parametri koji odlikuju potencijalno zagađenje u rafinerijskim i petrokemijskim otpadnim vodama uključuju **opće veličine** koje su zajedničke s komunalnim otpadnim vodama, kao i **veličine specifične za naftno-petrokemijsku industriju (ugljikovodici, sumporovi spojevi, itd).**

### Opće karakteristike zajedničke s komunalnim otpadnim vodama

- suspendirane (krute) tvari (SS),
- biokemijska (biološka) potrošnja kisika (BPK<sub>5</sub>, BOD<sub>5</sub>),
- kemijska potrošnja kisika (KPK, COD) i
- amonij (NH<sub>4</sub><sup>+</sup>-N)

**PARAMETRI SPECIFIČNI ZA NAFTNO-PETROKEMIJSKU INDUSTRIJU**

Glavni onečišćavala uključena u otpadne vode naftno-petrokemijske industrije

NETOPLJIVI	TOPLJIVI
Alifatski ugljikovodici	Aromatski ugljikovodici
	Sulfidi
	RSH
	Spojevi kisika - Fenoli - Kiseline - Aldehidi
	Spojevi dušika - NH <sub>4</sub> - Amini - Urea
Glina	
Pijesak	
CaCO <sub>3</sub>	
	Soli, lužine NaCl S <sub>2</sub> O <sub>3</sub> <sup>2-</sup> F <sup>-</sup>

**PARAMETRI SPECIFIČNI ZA NAFTNO-PETROKEMIJSKU INDUSTRIJU****Ugljikovodici**

	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> reaktivnost	TOPLJIVOST U VODI
<b>P</b> Parafini -CH <sub>3</sub> C <sub>n</sub> H <sub>2n+2</sub>	Nisu reaktivni	Netopljivi
<b>N</b> Cikloparafini -CH <sub>2</sub> C <sub>n</sub> H <sub>2n</sub>	Slabo reaktivni	Relativno netopljivi
<b>O</b> Olefini -CH <sub>2</sub> <b>C</b> Cikloolefini	Reaktivni	Slabo topljivi
<b>A</b> Aromati -CH	Vrlo reaktivni	Topljivi



## PARAMETRI SPECIFIČNI ZA NAFTNO-PETROKEMIJSKU INDUSTRIJU

Topljivost ugljikovodika

	TOPLJIVOST u mg/l		TOPLJIVOST u mg/l
<b>PARAFINI</b>		<b>OLEFINI</b>	
Izopentan	48	Eten	131
<i>n</i> -heksan	9,5	Propen	200
Trimetilpentan- 2,2,4	2,5	Heksen-1	50
<i>n</i> -oktan	0,7		
<b>CIKLOPARAFINI</b>		<b>AROMATI</b>	
Ciklopentan	156	Benzen	1780
Cikloheksan	55	Toluen	515
Ciklooktan	7,9	<i>o</i> -ksilen	175
		Etilbenzen	152

## EMISIJE IZ RAFINERIJE

### UZROCI I NAČINI ZAGAĐIVANJA OKOLIŠA OD STRANE RAFINERIJA

Značajan utjecaj koji rafinerije imaju na okolišni vodeni sustav prvenstveno je

- uvjetovan njegovom prirodom tj. agregatnim stanjem i činjenicom da i male količine ugljikovodika imaju sposobnost onečišćivanja višestruko veće površine i volumena mora:

*(primjer: 1 litra sirove nafte onečisti 1 000 000 litara vode)*

- posljedica toga je da se i zagađenje tla, indirektno, uvelike svodi na zagađenja vodom, i
- neizravno se kao rafinerijska zagađenja mogu prikazati problemi do kojih dolazi u transportu sirovine ili gotovih proizvoda.



## OBRADA INDUSTRIJSKIH OTPADNIH VODA

### Suspendirane tvari (SS- suspended solids)

Neke europske zemlje imaju standard minimalnog ograničenja od **3 mg/L** u ispuštima. Francuska - maksimalni sadržaj 30 mg/L SS, a neke Skandinavske zemlje 5-10 mg SS po litri ispusta.

U industrijskim otpadnim vodama iz rafinerije dvije su točke kritične kad se mjeri SS:

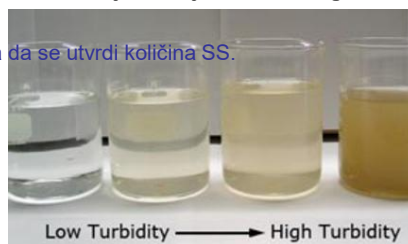
- Otpadne vode s petrokemijskih postrojenja često su vrlo slane.

Potrebno je ili razrijediti uzorak ili višestruko ispirati destiliranom ili demineraliziranom vodom.

- Ulja, ugljikovodici i masti prisutni u vodi su u većini slučajeva uključeni u odvagu

koja onda daje ukupnu količinu SS.

Ta ulja mogu biti otopljena u otapalima prije vaganja da se utvrdi količina SS.



## OBRADA INDUSTRIJSKIH OTPADNIH VODA

### Biokemijska potrošnja kisika (BPK<sub>5</sub>)

BPK<sub>5</sub> - mjera potrošnje kisika uzorka izoliranog na 20°C, na tamnom mjestu tijekom inkubacije od 5 dana. U tom razdoblju omogućena je biološka oksidacija sastavnica koje sadržavaju ugljik.

Neke zemlje (Njemačka, Švicarska) mjere BPK<sub>7</sub> iz praktičnih razloga.

Kompletna aerobna biološka obrada vode zapravo zahtijeva **21 dan (BPK<sub>21</sub>)** ili **28 dana (BPK<sub>28</sub>)**.

Trajanje 21 dan - potrebno za oksidaciju biorazgradivih spojeva dušika (proteina i amonijevih soli); trajanje od 28 ili 35 dana se ponekad - vrijeme potrebno da se razore stabilniji ugljikovodici.

U Francuskoj su BPK<sub>5</sub> standardi za komunalne ispuste:

- Za **komunalne otpadne** vode ovisno o tretmanu BPK<sub>5</sub> između 30 - 40 mg/L
- Za **rafinerijske otpadne** vode, BPK<sub>5</sub> ≤ 30 mg/L za jednostavne (*hidroskimirajuće*) rafinerije, ili BPK<sub>5</sub> ≤ 40 mg/L za kompleksne rafinerije.

## OBRADA INDUSTRIJSKIH OTPADNIH VODA

### Biokemijska potrošnja kisika (BPK5)

1 - Komunalne otpadne vode koje sadrže organski ili  $\text{NH}_4^+\text{-N}$  nakon 5-7 dana.

2 - Razaranje CH ili spojeva koji sadržavaju kisik u industrijskoj otpadnoj vodi koja ne sadržava N

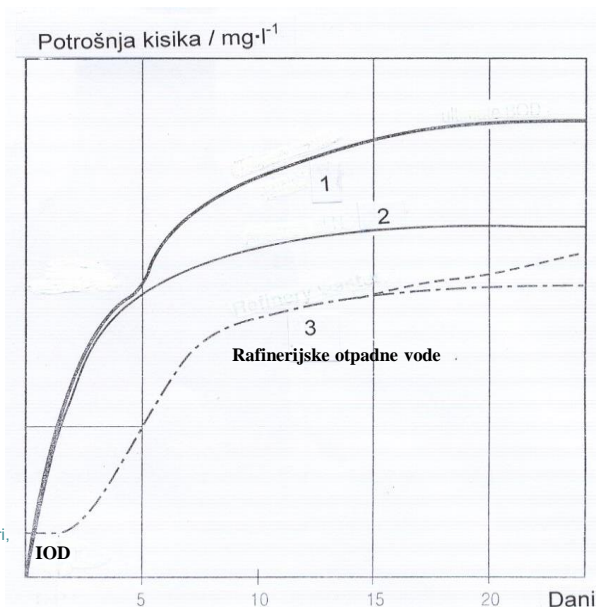
3 - Industrijske otpadne vode - nekoliko faza razvoja u potrošnji kisika:

Početni stadij (NPK (IOD))

**BPK<sub>5</sub>**

**BPK**

*IOD* - immediate oxygen demand (potrošnja uslijed redukcije anorganskih tvari, primjerice sulfida ili željezovih soli. Trajanje nije definirano, može biti dva sata.



### Određivanje ugljikovodika

- otežano je iz nekoliko razloga:

- Samo **uzorkovanje je teško kontrolirati**, naročito kad se uzorak vode ne uzima iz cijevi pod tlakom ili kad sadržava teške uljne frakcije.
- Postoji **veliki broj standarda ili standardiziranih metoda** sa specifičnim provedbenim procedurama.
- Javljaju se **interferencije polarnih tvari kad se koriste IC metode** ili različitih organskih tvari u slučaju ekstrakcije i gravimetrijskih mjerenja.

**Metode indirektne ekstrakcije** - temelji se na apsorpciji netopljivih ugljikovodika na velikim pahuljama metalnih hidroksida. Ugljikovodici se zatim ekstrahiraju otapalom, a nakon njegovog uparavanja, provede se gravimetrijsko mjerenje.

**Metode infracrvene spektroskopije** - ekstrakcija ugljikovodika izravno otapalom,  $\text{CCl}_4$  ili freonom.

Koncentracije koje odgovaraju različitim valnim duljinama adsorpcije mogu se spektrofotometrijski očitati.

$\text{CH}_2$ skupine	2850 $\text{cm}^{-1}$ ili 3,50 $\mu\text{m}$
$\text{CH}_2$ skupine	2920 $\text{cm}^{-1}$ ili 3,42 $\mu\text{m}$
$\text{CH}_3$ skupine	2960 $\text{cm}^{-1}$ ili 3,38 $\mu\text{m}$
CH aromatske skupine	3040 $\text{cm}^{-1}$ ili 3,30 $\mu\text{m}$

### **Industrijska voda** **Uzorkovanje**

#### Nužno je poznavati:

- *Uvjete pod kojima je uzet uzorak (datum, dan, kišna ili sušna sezona, udaljenost od obale i dubinu).*
- *Potencijalne izvore zagađenja (struja koje se uzdižu) (ispuštanje iz MWW ili IWW).*
- *Riječni režim*

Uzorci izvorske vode moraju se uzeti pod tlakom kako bi se zadržao suvišak CO<sub>2</sub> od napuštanja sustava što bi smanjilo vrijednost pH. Temperatura i pH uzorkovanja moraju se zabilježiti.

#### **Rafinerijske otpadne vode (WW)**

Raspoznaju se tri problema:

- Uzimanje reprezentativnog uzorka
- Čuvanje uzoraka
- Procjena zagađenja

### **Glavne reakcije tijekom kemijske obrade**

#### **Reakcije precipitacije**

- Precipitacija CaSO<sub>4</sub> ili CaF<sub>2</sub> nisu uobičajene u rafinerijama, ali su moguće u petrokemijskim pogonima.
- *Taloženje Al i Fe hidroksida*
- *Taloženje željezo sulfida*
- *Taloženje **M alk** tijekom uklanjanja bikarbonata iz vode pomoću vapna ili natrijeve lužine*

#### **Redoks reakcije**

*uklanjanje željeza (oksidacija Fe<sup>2+</sup> u Fe<sup>3+</sup>)*

*dezinfekcija vode klorom*  $\text{Cl}_2 + \text{H}_2\text{O} \leftrightarrow \text{HClO} + \text{HCl}$

*uklanjanje otopljenog kisika*  $\text{O}_2 + \text{Na}_2\text{SO}_3 \rightarrow \text{Na}_2\text{SO}_4$

## **Tri tipa lužnatosti (bazičnosti)**

### **M Alkalinity and P Alkalinity**

- **M lužnatost** (M alkalinity = Alk - total alkalinity)
- **P lužnatost** (P alkalinity - carbonate alkalinity)
- **kaustična lužnatost** (caustic alkalinity)

Iz poznate **M i P lužnatosti** moguće je izračunati ukupni sadržaj otopljenog anorganskog ugljika (dissolved inorganic carbon, DIC):

$$\mathbf{M - P = DIC}$$

, za otopine koje sadrže samo karbonatne (nema drugih slabih kiselina ili lužina) .

### **Glavne reakcije tijekom kemijske obrade**

#### **Oksidacijske reakcije svojstvene industrijskim otpadnim vodama**

Smanjenje KPK-a rafinerijskih efluenata zahtijeva provedbu brojnih reakcija oksidacije. Uobičajeno, glavni je reagens **kisik iz zraka**.

Reakcije mogu biti:

- kemijske, sa ili bez katalizatora, ako se koriste sa sumporovim spojevima.
- zajedničkim djelovanjem s biološkim, ako se koriste zajedno s organskim tvarima (fenoli, aldehidi, kiseline, i sl.).

Povremeno se koriste i drugi reagensi oksidacije:

čisti kisik

Cl<sub>2</sub>, ClO<sub>2</sub>

H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> + Fe<sup>2+</sup> (Fentonov reagens), H<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>5</sub> (persulfatna kiselina)

ozon

Prednosti ovih reagensa ovisi o prirodi tvari koje se trebaju oksidirati, njihovoj cijeni i željenom krajnjem oksidacijskom stanju.

## Oksidacijske reakcije svojstvene industrijskim otpadnim vodama

Tri slijedna postupka pročišćavanja koji čine tri stupnja općeg tretmana:

*Preliminarno uklanjanje ulja.*

*Fizikalno-kemijsko uklanjanje.*

*Biološko ili sekundarno čišćenje.*

Može doći i do ulaska drugih efluenata nakon predtretmana ili zauljenih efluenata uvedenih prije drugog ili trećeg stupnja.

Četvrti postupak, koji se često naziva tercijarna obrada, postaje sve zastupljeniji.

On se dizajnira da se zadovolje stroži standardi (naročito s obzirom na dušik) ili kako bi se reciklirala *make up* voda do rashladnog sustava (atmosferski uvjeti).

## Zauljena voda

- glavni je rafinerijski (naftna) efluent, može se podijeliti u dvije grupe - zasebne odlagališne mreže sa specifičnim tretmanom.

*Normalno zauljena voda*

Drenaže od sirove nafte ili skladišnih pogona rafinerijskih proizvoda. Može sadržavati do nekoliko grama po litru HC zajedno s 1 do 10 mg•L<sup>-1</sup> fenola.

Kišnicu koja pada na proizvodne jedinice, pumpne i utovarne postaje, popločane površine koje se mogu protezati do 10 ha.

Vodu koja se koristi za ispiranje tla.

*Voda zauljena usljed nezgoda*

- **Atmosferski rashladni sustav** (bolowdown) kad dolazi do curenja medija preko kojih se odvija izmjena (proizvodi teži od C5).

Ukupni blowdown se jako razlikuje ovisno o relativnoj veličini atmosferskog hlađenja.

Prema CONCAWE 5/77 izvješću predviđene brzine protjecanja vode u rashladnom sustavu za tipičnu naftnu rafineriju od 10 Mt/god od 2500 do 10500 m<sup>3</sup>•h<sup>-1</sup>, tj. 2 do 8 m<sup>3</sup>•t<sup>-1</sup> sirove nafte, ovisno o složenosti postrojenja.

U relativno starim rafinerijama cirkulira od 10 do 24 m<sup>3</sup>•h<sup>-1</sup>!

- **Kišnica** koja padne izvan popločanih površina. Značajne količine u kišnom razdoblju (Brazil) ili u slučaju velikih oluja.

### Nezauljena otpadna voda

- Sanitarna otpadna voda
- Laboratorijska voda
- Bojlerska, ako se provodi kondicioniranje s  $\text{PO}_4^{3-}$
- Elulati regeneracije ionskih izmjenjivača, uz prethodnu neutralizaciju
- Mulj od omekšivača make up vode ili taložnika (vapno) i voda od ispiranja filtera
- Ispuštanje nezauljenih voda prilično je konstantno i donosi malu količinu otopljenih organskih onečišćavala
- Voda onečišćena kao posljedica nezgoda puno se više razlikuje u vrsti onečišćenja i doprinosi glavnom unosu CH u taložnike
- Procesna voda ponekad je odvojena od zauljene vode i uključuje kisele kondenzate i blowdown iz desalinizatora.

### Otpadna voda nastala u transportu

#### *Balastne vode*

#### *Vode od čišćenja tankera*

#### **Korištena natrijeva lužina (Spent caustic)**

Ovaj efluent je malen volumenom ( $0,2$  do  $4 \text{ m}^3 \cdot \text{h}^{-1}$ ) ali je vrlo bogat Na-solju, fenolima i sa  $\text{S}^{2-}$ . To isključuje razrjeđivanje i čini zasebne tretmane nužnima .

### Tercijarna obrada (tretman)

*Uklanjanje suspendiranih krutih čestica (SS)* je temeljni problem u petrokemijskoj industriji gdje voda nakon taloženja još uvijek sadrži  $80$  do  $150 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$  suspendiranih krutih čestica (SS) ili čak i više nakon biološkog tretmana, a često zajedno s visokim sadržajem soli (salinitetom).

*Financijski najučinkovitiji proces sa stanovišta investicijskih troškova.*

Količine praškastog proizvoda su  $2$  do  $4 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ ; a kao rezultat dolazi do zgušćivanja flokula što uzrokuje poboljšanje bistrenja prilikom taloženja. Oko  $30$  do  $40\%$  sadržanih suspendiranih krutih čestica koje su prethodno izmicala u sekundarnoj obradi (bistrenju) mogu se ukloniti. U skladu s tim, sadržaj od  $80$  do  $90 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$  SS se smanjuje na  $35$  do  $50 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$  u plinifikacijskim ili petrokemijskim postrojenjima.

#### *Smanjenje KPK ili UOU (TOC)*

U petrorafinerijskim efluentima, prilično obilna frakcija ostatnog KPK-a je u obliku koloida ili organskih makromolekula - bilološki teško razgradive.

U prvom stupnju, potrebno je primijeniti velike količine anorganskog koagulant za destabilizaciju disperzija ( $50$  do  $300 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$   $50\%$ -tnog  $\text{FeCl}_3$ !).

Nastali mulj mora se odvojiti u taložniku ili u DAF jedinici.

U drugom stupnju, (petrokemijska industrija SAD), praškasti aktivni ugljen (PAU) dodaje se direktno u aeracijski rezervoar u iznosima od  $10$  do  $50 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ . Istovremeno, održava se starost aktiviranog mulja ( $40$  -  $45$  dana), a postižu se i značajna smanjenja TOC-a (od  $10$  do  $20\%$ ).

Također - filtriranje na zrnastom aktivnom ugljenu (ZAU) - veže samo  $90$  do  $250 \text{ kg}$  KPK po kubičnom metru.



## Obrada efluenata u petrokemijskoj industriji

Dva glavna obuhvaćena procesa su:

- **Parno kreiranje** sirove nafte ili plinskog ulja, a proizvodi su etilen, propilen, butadien, (stiren, polimeri i gume, itd.)

Petrokemijski pogoni, zbog raznolike proizvodnje velikog broja proizvoda, često generiraju specifične ispušne / izlazne struje.

### Izvorne odlike eflenata petrokemijskog pogona

Sličnosti između efluenata naftne i petrokemijske industrije (pogona), koje objašnjavaju zajedničke aspekte obrade su:

- primarno, organsko zagađenje s CH u obliku triju vrsta disperzija u vodi.
- rjeđe, prisustvo fenola, sulfida ili njihovih intermedijarnih oksidacijskih proizvoda.

Radi se o karakterističnim parametrima, koji mogu utjecati na obradu efluenata i uvjetovati specifičnu preliminarnu obradu koja se razlikuje u odnosu na efluente iz obrade nafte.

### Ti parametri uključuju:

- Neredoviti ispusti.
- Nedostatak nutrijenata (N i P) u efluentima; iznimka: procesni tokovi iz npr. proizvodnje **uree i akrilonitrila** ili reakcije s **aminima ili NH<sub>4</sub><sup>+</sup>** (npr. alikilacija).
- Veća brzina protjecanja u odnosu na naftne rafinerije (*U petrokemijskoj proizvodnji postignut je uspjeh u smanjenju potrošnje vode*).

Često velik salinitet - **procesi alikilacije**, proizvodnja lateksa, klorhidrinski proces, itd.). Salinitet: 5 do 25 g·L<sup>-1</sup> soli na temelju NaCl, CaCl<sub>2</sub>, ili rjeđe NH<sub>4</sub>Cl.

Klorirane tvari, proizvodni postupci PVC, kaprolaktam, aceton, acetaldehid.

Često visoke temperature (40 do 60 °C) - otpadne vode moraju rashladiti prije biološkog pročišćavanja ili DAF (dissolved air flotation) tretmana.

Omjer KPK/BPK<sub>5</sub> (COD/BOD<sub>5</sub>), određivan nakon fizikalno-kemijskog pročišćavanja - karakteriziran samo s otopljenim organskim onečišćivalima, više varira u odnosu na omjer u naftnim rafinerijama, a teže ga je i interpretirati.

*U slučaju značajnih količina hlapivih otapala, biorazgradivih (IPA, IPE, MEK) ili nerazgradivih (klorirana otapala), onečišćivalima opterećni efluent potrebno je osiromašiti, na mjestu nastanka ili odrediti njihovu koncentraciju te ih poslati na skladištenje i mogući tretman uporabe.*

### **Koncept «otrovnih zagađivala»**

Veliki broj procesa petrokemijske proizvodnje i povezanih aktivnosti tijekom proizvodnje inermedijera oslobađaju u vodu organska zagađivala koja imaju zajedničke prekursore.

**EPA (Environmental Protection Authority) u SAD-u je objavila listu s oko 130 «potencijalno toksičnih» tvari u efluentima 40 petrokemijskih pogona.**

Uklanjanje ovih zagađivala od najvećeg značaja, kako ih se naziva, u središtu je preporuka koje upućuju na primjenu «**best available technology**», **BAT**, (npr. uporaba snažnih oksidacijskih agenasa (H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>), oksidacija vlažnim zrakom, adsorpcija na aktivnom ugljiku ili povezano s aktivnim muljem).

## IPPC (Integrated Pollution Prevention and Control) direktiva

IPPC (Integrated Pollution Prevention and Control) direktiva ima cilj smanjiti i trajno nadzirati onečišćenja iz industrijskih i poljoprivrednih pogona, sprečavanjem onečišćenja ili smanjenjem štetnih emisija u okoliš.

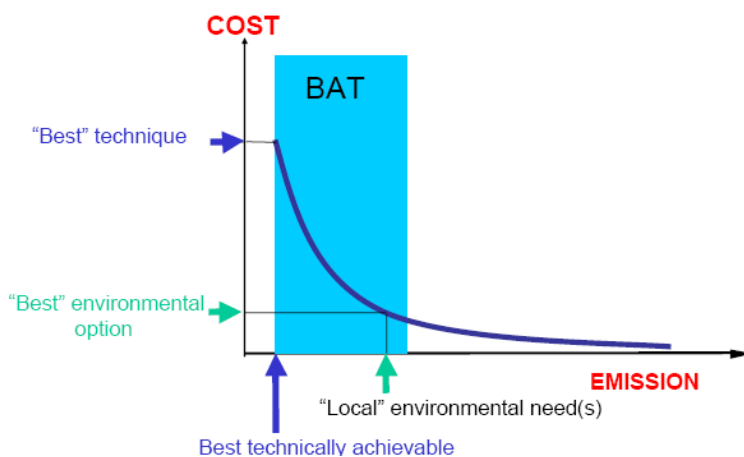
Ovom direktivom ostvaruje se visoka razina zaštite okoliša.

### BREF

To je dokument Europske komisije koji vrlo detaljno opisuje kako tvornica mora biti izgrađena da bi mogla zadovoljiti ove vrlo stroge direktive, te da svojim radom ne bi utjecala na okoliš i zdravlje ljudi. Kako bi ostvarila ovaj cilj, BREF opisuje BAT.

### BAT

BAT (Best Available Technique) odnosno najbolja raspoloživa (dostupna) tehnika, koju tvornica mora koristiti.



**Sigurnosno-tehnički listovi (STL), List sa sigurnosnim podacima  
(Material) Safty Data Sheet (M/SDS)**



**SIGURNOSNO -TEHNIČKI LIST**  
sukladno Uredbi (EZ) br. 1907/2006

Datum revizije 08.11.2010

Verzija 6.9

**1. Identifikacija tvari/pripravka i podaci o pravnoj ili fizičkoj osobi**

**1.1 Oznaka proizvoda**

Kataloški broj	103296
Ime produkta	Kloroform-D1 0.03 vol.% TMS, stupanj deuteriranja min. 99.8% za NMR spektroskopiju (stabiliziran sa srebrom) MagniSolv™
Registracijski broj REACH	Za ovu tvar nije dostupan registarski broj jer je ova tvar ili njena upora isključena iz registracije u skladu s Člankom 2REACH propisa (EC) B r. 1907/2006, godišnja tonaža ne zahtjeva registraciju ili je registraci ja predviđena za kasniji datum registracije.

**1.2 Važni utvrđeni načini korištenja tvari ili mješavine i načini korištenja koji se ne preporučaju**

Identificirane uporabe	Reagens za analizu Za dodatne informacije o uporabi, molimo pogledajte portal Merck Chemicals.
------------------------	---

**1.3 Detalji isporučitelja sigurnosno-tehničkog lista**

Proizvođač	Merck KGaA * 64271 Darmstadt * Njemacka * Phone: +49 6151 72-0
Odgovorni odjel	EQ-EPS * e-mail: prodsafe@merck.de



## Safety Data Sheet

According to EC Directive 91/155/EEC

Date of issue: 12.08.2003  
Supersedes edition of 25.04.1994

**1. Identification of the substance/preparation and of the company/undertaking**

*Identification of the product*

Catalogue No.: 818053  
Product name: Sodium cyanoborohydride for synthesis

*Use of the substance/preparation*

Chemical for synthesis

*Company/undertaking identification*

Company: Merck Schuchardt OHG \* 85662 Hohenbrunn \* Germany \*  
Tel: +49 8102/802-0  
Emergency telephone No.: Please contact the regional Merck representation in your country.

**2. Composition/information on ingredients**

*Synonyms*

Sodium cyanotrihydridoborate

CAS-No.: 25895-60-7

## 2. Composition/information on ingredients

### Synonyms

Sodium cyanotrihydridoborate

CAS-No.: 25895-60-7

M: 62.84 g/mol

Formula Hill: CH<sub>3</sub>BNNa

EC-No.: 247-317-2

## 3. Hazards identification

Contact with water liberates extremely flammable gases. Very toxic by inhalation, in contact with skin and if swallowed. Contact with acids liberates very toxic gas. Causes burns. Very toxic to aquatic organisms, may cause long-term adverse effects in the aquatic environment.

## 4. First aid measures

First-aid personnel: ensure self-protection!

After inhalation: fresh air. If necessary, apply mechanical ventilation. Immediately call in physician.

After skin contact: wash off with plenty of water. Dab with polyethylene glycol 400. Immediately remove contaminated clothing.

After eye contact: rinse out with plenty of water for at least 10 minutes with the eyelid held wide open. Immediately call in ophthalmologist.

After swallowing: make victim drink plenty of water, avoid vomiting (risk of perforation!). Immediately call in physician.

## Merck Safety Data Sheet

According to EC Directive 91/155/EEC

Catalogue No.: 818053  
Product name: Sodium cyanoborohydride for synthesis

### 15. Regulatory information

#### Labelling according to EC Directives

Symbol: F Highly flammable  
T+ Very toxic  
N Dangerous for the environment

R-phrases: 15-26/27/28-32-34-50/53  
Contact with water liberates extremely flammable gases. Very toxic by inhalation, in contact with skin and if swallowed. Contact with acids liberates very toxic gas. Causes burns. Very toxic to aquatic organisms, may cause long-term adverse effects in the aquatic environment.

S-phrases: 26-28-36/37/39-43-45-61  
In case of contact with eyes, rinse immediately with plenty of water and seek medical advice. After contact with skin, wash immediately with plenty of water. Wear suitable protective clothing, gloves and eye face protection. In case of fire, use sand. Never use water. In case of accident or if you feel unwell, seek medical advice immediately (show the label where possible). Avoid release to the environment. Refer to special instructions/Safety data sheets.

#### Reduced labelling (1999/45/EC, Art. 10, 4)

Symbol: F Highly flammable  
T+ Very toxic  
N Dangerous for the environment

R-phrases: 26/27/28-32-34  
Very toxic by inhalation, in contact with skin and if swallowed. Contact with acids liberates very toxic gas. Causes burns.

S-phrases: 26-28-36/37/39-45  
In case of contact with eyes, rinse immediately with plenty of water and seek medical advice. After contact with skin, wash immediately with plenty of water. Wear suitable protective clothing, gloves and eye face protection. In case of accident or if you feel unwell, seek medical advice immediately (show the label where possible).

Kontrola okoliša:

