

PRIRODNO-MATEMATIČKI FAKULTET U NOVOM SADU, DEPARTMAN ZA HEMIJU,
BIOHEMIJU I ZAŠTITU ŽIVOTNE SREDINE I CENTAR IZVRSNOSTI ZA HEMIJU
OKOLINE I PROCENU RIZIKA
„PARK PALIĆ“ D.O.O., PALIĆ
„AIR TRAVEL“ D.O.O. , SOMBOR



Seminar za zaštitu životne sredine

Tema: **GRANIČNE VREDNOSTI EMISIJE ZA VODE**

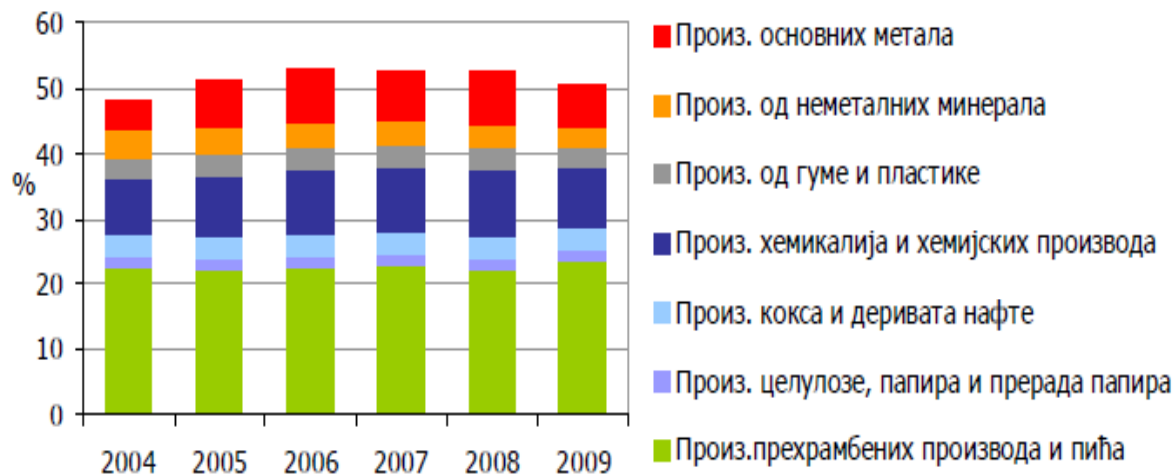
GVE za vode iz sektora industrije minerala i proizvodnje i prerade metala

Docent dr Krčmar Dejan
Prirodno-matematički fakultet
Departman za hemiju, biohemiju i zaštitu životne sredine
Novi Sad, Trg Dositeja Obradovića 3
dejan.krcmar@dh.uns.ac.rs

PROIZVODNJA I PRERADA METALA

Prema IPPC Direktivi (96/61/EC) i Uredbi o vrstama aktivnosti i postrojenja za koje se izdaje integrirana dozvola ("Sl. glasnik RS", br. 84/2005) u ovaj sektor se svrstavaju sledeće aktivnosti i postrojenja:

- ✓ Postrojenja za pečenje ili sinterovanje metalne rude (uključujući sulfidnu rudu).
- ✓ Postrojenja za proizvodnju sirovog gvožđa ili čelika (primarno ili sekundarno topljenje) uključujući kontinualno livenje, sa kapacitetom koji prelazi 2,5 t/h.
- ✓ Postrojenja za preradu u crnoj metalurgiji:
 - tople valjaonice sa kapacitetom iznad 20 t/h sirovog čelika,
 - kovačnice sa automatskim čekićima čija energija prelazi 50 kJ po jednom čekiću, kod kojih upotreba toplotne snage prelazi 20 MW,
 - primena rastopljenih metalnih prevlaka, sa ulazom koji prelazi 2 t/h sirovog čelika.
- ✓ Livnica crne metalurgije sa proizvodnim kapacitetom preko 20 t/dan.
- ✓ Postrojenja:
 - za proizvodnju obojenih sirovih metala iz rude, koncentrata ili sekundarnih sirovina putem metalurških i hemijskih procesa ili elektrolitičkim procesima,
 - za topljenje, uključujući i legiranje obojenih metala, kao i proizvode dobijene ponovnom preradom (rafinacija, livenje itd.), sa kapacitetom topljenja od preko 4 t/dan za olovo i kadmijum ili 20 t/dan za sve ostale metale.
- ✓ Postrojenja za površinsku obradu metala i plastičnih materijala korišćenjem elektrolitičkih ili hemijskih procesa, gde zapremina kade za tretman prelazi 30 m³.



Графикон 23. Учешће прљавих индустрија у укупној индустријској производњи у периоду 2004-2009.³

Eksploatacija rude metala

- Olovno-cinkana ruda – 219 hilj. tona
- Ruda bakra – 10665 hilj. tona

Proizvodnja osnovnih metala

- Sirovo gvožđe u primarnim oblicima- 1.158.839 t
- Pljosnati valjani proizvodi od čelika – 2.127.960 t
- Šipke, profili, žica, limovi, trake i cevi od aluminijuma i legura aluminijuma – 73.039 t

Proizvodnja metalnih proizvoda, osim mašina

- Ambalaža od aluminijuma – 14.665 t
- Žičani proizvodi – 52.443 t
- Vezni elementi, vijčani proizvodi, lanci i opruge -10.243 t
- Proizvodnja metalnih konstrukcija – 35.000 t

Zašto metali?

- veoma **toksični** jer su, u jonskom obliku ili u sklopu jedinjenja, rastvorljivi u vodi i lako se mogu apsorbovati od strane živih organizama.
- sposobnost bioakumulacije i biomagnifikacije u lancu ishrane
- izražene tendencije inkorporacije u sediment, perzistentnosti, toksičnosti i sposobnosti bioakumulacije
- Ometanje bioloških procesa u tretmanu otpadne vode
- Sadržaj metala poskupljuje obradu mulja gradskih postrojenja za preradu otpadne vode; toksični mulj ≠ đubrivo u poljoprivredi



- izlivanje milion kubnih metara kontaminiranog crvenog mulja iz fabrike aluminijuma u gradu Ajka
- 50 miliona kubika sivog i 30 miliona kubika crvenog mulja, od kojih taj drugi blago radioaktivan.



- olovo u krvi 51 deteta iz naselja Zajača kod Loznice
- deponija pri topionici “Zajača” koja postoji još od 1938. godine
- oko 600 hiljada tona ostataka prerade teških metala



Proizvodnja sirovog gvožđa i čelika

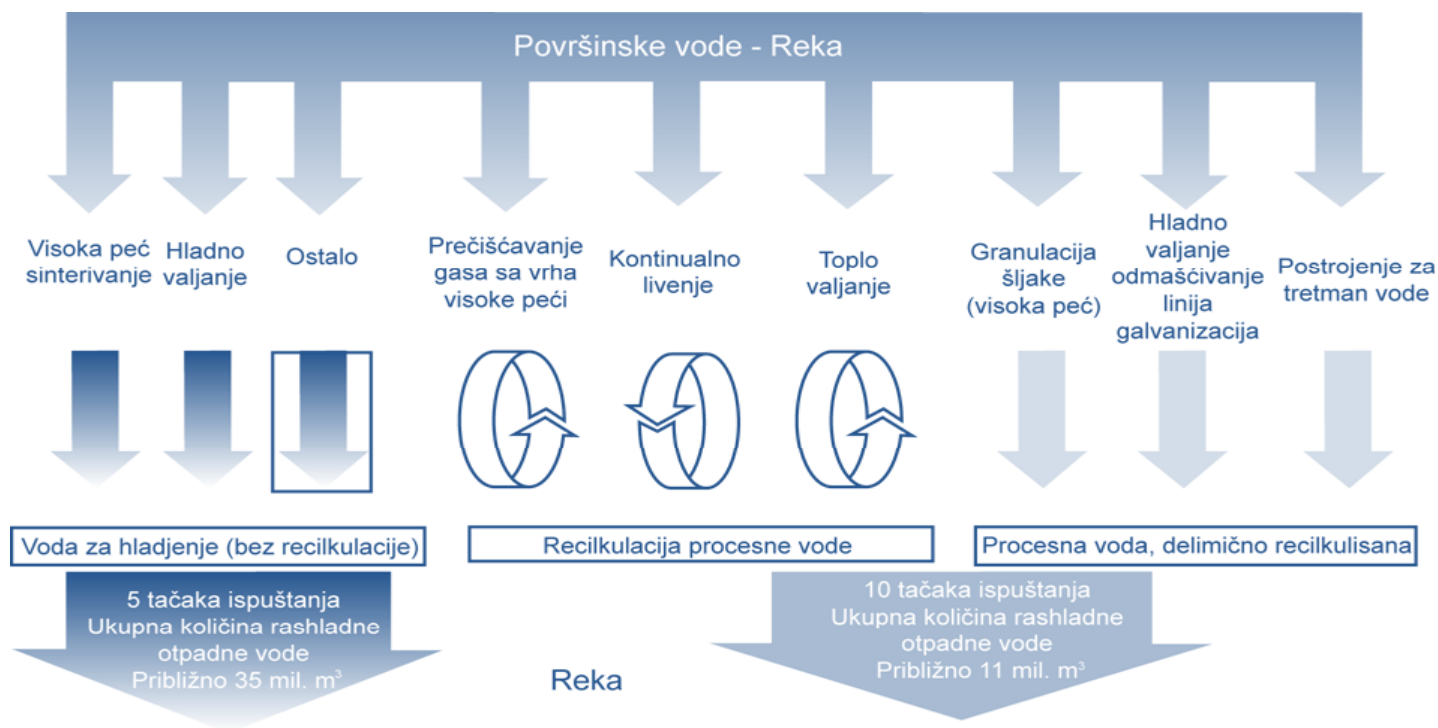
- Čelik je osnova moderne tehnologije i daleko najveći deo dobivenog gvožđa iz visoke peći se prerađuje u razne čelike
- Integrirana fabrika čelika se sastoji od nekoliko jedinica:
 - *aglomeracija*: pripremanje rude i punjenja za visoku peć koji će biti korišćeni za proizvodnju sirovo livenog gvožđa;
 - *fabrika koksa*;
 - *visoka peć i topionica*: proizvode sirovo gvožđe;
 - *fabrika čelika*: proizvodi različite tipove čelika (zavisno od dodatog punjenja);
 - *električna fabrika čelika*: proizvodi specijalan čelik i reciklira otpatke metala;
 - *kontinualno livenje*: formiranje ploča, komada, tabli korišćenih za proizvodnju finalnog proizvoda;
 - *vruće razvlačenje*: formiranje tankih ploča, greda, žica...;
 - *hladno razvlačenje*: proizvodnja finalnog proizvoda (različite debljine ploča, trgovačkih ploča...).



U toku proizvodnje čelika voda se koristi za:

- za prečišćavanje gasa iz bazičnog kiseoničnog procesa (BOF-basic oxygen furnace);
- za mokro otprašivanje i odsumporavanje;
- generisanje vakuuma; i
- za direktno kontinualno hlađenje.

Čeličana sa odvojenim recirkulacijama



Ukupna količina potrošene vode je približno 1,2 milijarde m³/god. Stopa reciklacije u ovom slučaju je 97,2%, a samo 2,8 % je potrebno da se dopuni svežom vodom. Ispuštanje otpadne vode je samo 1,2 %, a ostalo su gubici od 1,6%. Potrošnja vode je oko 3,16 m³/t sirovog čelika

U toku sinterovanja i paletiranja rude nastaju sledeće otpadne vode:

- **Voda od ispiranja** - Otpadne vode obično sadrže suspendovane materije (uključujući i teške metale). Npr. pri proizvodnji 11000 t rude nastaje oko 460 m³/dan otpadnih voda.
- **Voda za hlađenje** - U integrisanim čeličanicama koje proizvode 4 Mt čelika godišnje sinter postrojenje zahteva protok vode od 600 m³/h. Voda za hlađenje se u potpunosti reciklira.
- **Otpadna voda od pranja otpadnih gasova** - Voda sadrži suspendovane materije (kao i teške metale), organo-halogeno jedinjenja, PSB, PAH-ove, sumporna jedinjenja, fluoride, hloride itd. Ova voda se mora prečišćavati pre ispuštanja.

U toku proizvodnje gvožđa u visopkoj peći nastaju otpadne vode koje se mogu grupisati u:

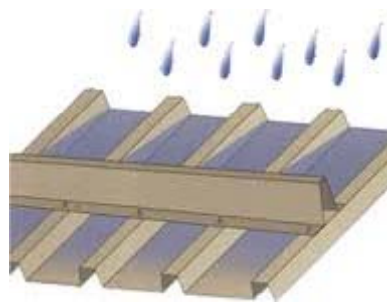
- **Otpadna voda od tretmana gasa iz visoke peći (BF - Blast furnace)**. Voda koja je nastala od prečišćavanja BF gasa se obično tretira hlađenjem i vraća se u skruber za recirkulaciju. U toku procesa u visokoj peći može doći do povećanog sadržaja cijanida u otpadnoj vodi, naročito ukoliko je povećano prisustvo alkalnih metala, najčešće na kraju proizvodne kampanje.
- **Otpadna voda iz postupka granulacije šljake**. Količina vode pre svega zavisi od dostupnosti vode i nalazi se u opsegu od 0,125-10 m³/t metala.

- Voda u postrojenjima za proizvodnju gvožđa i čelika se najčešće koristi tokom livenja za hlađenje i u sistemima za prečišćavanje gasa.
- Upotreba vode treba da se svede na minimum u okviru BAT kriterijuma za sprečavanje ili smanjenje emisija i bude u skladu sa mudrim korišćenjem vode kao prirodnog resursa. Tehnike i metode za ponovnu upotrebu vode se već uspešno koriste u proizvodnji gvožđa i čelika u cilju smanjenja količine tečnosti koja mora da se ispusti kao otpadna voda.
- Efluentni tokovi treba da budu odvojeni da bi prečišćavanje bio efikasnije. Da bi se izbeglo dodavanje hemikalija za neutralizaciju otpadnih voda ispitati mogućnost mešanja kiselih i alkalnih otpadnih voda.



Tehnike koje vode do redukcije potrošnje vode i minimiziranja količine ispuštene otpadne vode u navedenom slučaju uključuju:

- izbegavanje upotrebe vode za piće na vodovodnim linijama u čeličani;
- povećanje broja i/ili kapaciteta vodenog cirkulacionog sistema kada se grade nova postrojenja ili pri modernizaciji ili remontu postojećih postrojenja;
- centralizacija distribucije sveže vode;
- korišćenje vode u kaskadama sve dok pojedinačni parametri vode (maksimalno dozvoljena koncentracija) ne budu dostignuti i dok dalja upotreba ne bude moguća;
- razdvajanje tretirane i ne tretirane otpadne vode;
- korišćenje kišnica kad god je to moguće.



BAT za minimiziranje korišćenja voda je:

- Razvoj šema tokova vode sa indikativnim tokovima i definisanja materijalnog bilanse korišćenja vode koji će dati informaciju gde je smanjenje potrošnje vode moguće.
- Pregled potrošnje vode na godišnjem nivou na osnovu dobijenih podataka će uraditi revizije efikasnosti potrošnje vode (izračunaće se specifična potrošnja vode).
- Zatvorene petlje za sistem hlađenja vodom.
- Voda bi trebalo da se reciklira u okviru procesa u kojem se ponovno koristi, uz prethodno prečišćavanje ukoliko je to neophodno. Tamo gde to nije izvodljivo, trebalo bi da bude reciklirano u drugi deo procesa, koji ima niže zahteve za kvalitetom vode.
- Gde se voda koristi u čišćenje i pranje, treba je koristiti minimalno.
- Drenažni sistemi treba da budu dizajnirani tako da se izbegne kontaminacija površinskih voda sa krovova. Količina vode koja se ne može ponovo koristiti treba ispuštati odvojeno nakon prečišćavanja.



Granične vrednosti emisije za vode iz objekata i postrojenja za proizvodnju gvožđa, čelika i livnica kovanog gvožđa

Granične vrednosti na mestu ispuštanja u površinske vode^(III)

Parametar	Jedinica mere	Granična vrednost ^(I)
Temperatura	°C	30
pH		6,5-9,0
Suspendovane materije	mg/l	35
Biohemijska potrošnja kiseonika (BPK ₅)	mg O ₂ /l	20
Hemijska potrošnja kiseonika (HPK)	mg O ₂ /l	100
Gvožđe	g/t ^(III)	5
Ukupni ugljovodonici	g/t ^(III)	5
Fenolni indeks	g/t ^(III)	2,5
Cijanidi	g/t ^(III)	0,5
Toksičnost za ribe (T _F) ^(IV)		2

^(I) Vrednosti se odnose **na 2-časovni uzorak**

^(II) Ne primenjuje se na vode iz indirektnog rashladnog sistema i otpadne vode od pripreme vode.

^(III) Produkcija specifičnog **ulaznog nivoa opterećenja (g/t)** se odnosi na **kapacitet proizvodnje** na kojem je zasnovana dozvola za ispuštanje. Ulaz zagađujuće materije se određuje na osnovu koncentracije u pogodnom slučajnom uzorku ili 2-časovnom kompozitnom uzorku i zapreminskog protoka otpadne vode koji odgovara uzorkovanju.

^(IV) Toksičnost za ribe se odnosi na produkciju specifičnog zapreminskog protoka otpadne vode od 0,5 m³/t za dobru proizvodnju odlivaka.

Granične vrednosti emisije pre mešanja sa ostalim otpadnim vodama na nivou pogona

Parametri	Jedinica mere ^(III)	Granična vrednost ^(I)
Olovo	g/t	0,25
Kadmijum	g/t	0,05
Ukupni hrom	g/t	0,25
Arsen	g/t	0,05
Bakar	g/t	0,25
Nikal	g/t	0,25
Cink	g/t	1
AOX (adsorbujući organski halogen) ^(II)	g/t	0,5



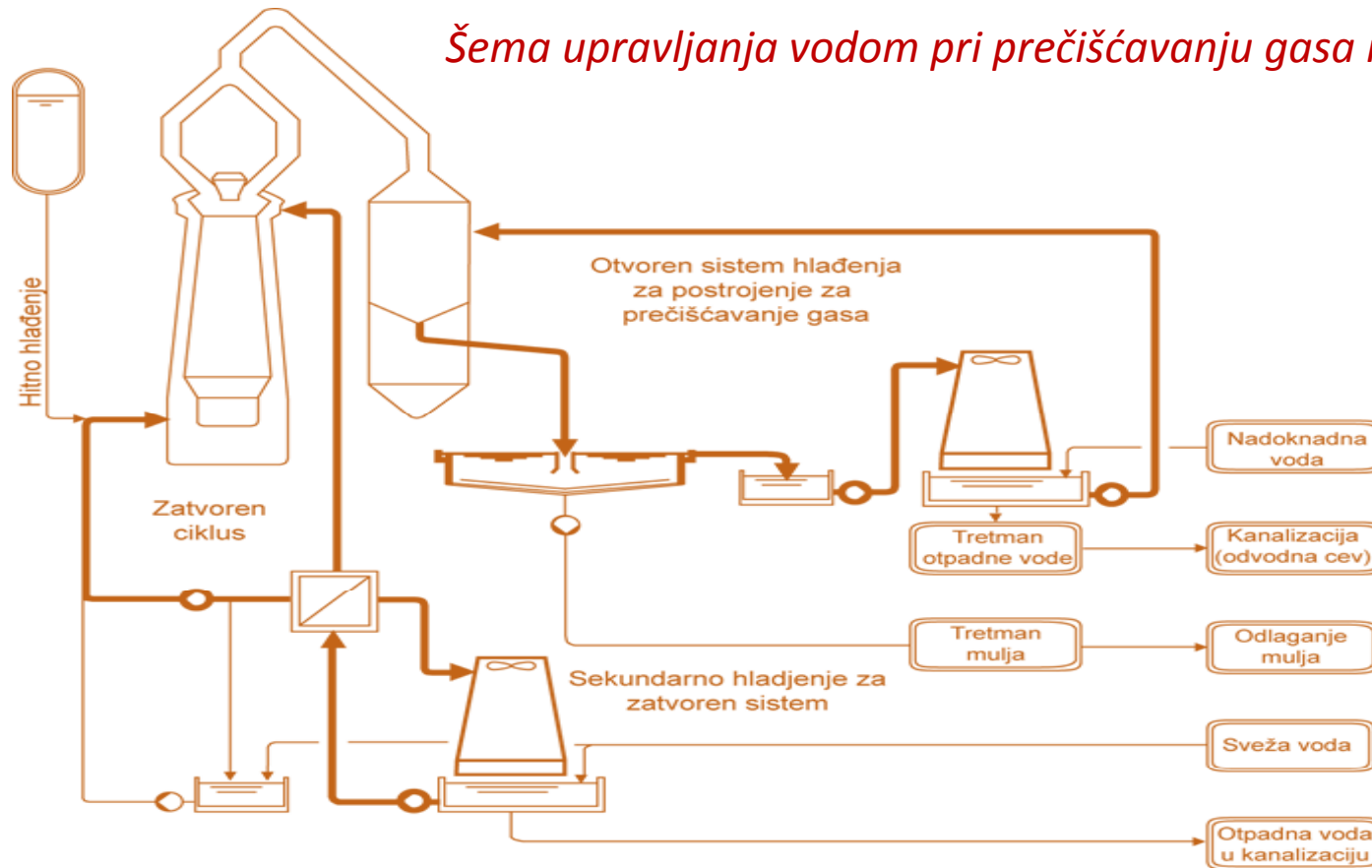
(I) Vrednosti se odnose na 2-časovni uzorak

(II) AOX iz slučajnog uzorka

(III) Produkcija specifičnog ulaznog nivoa opterećenja (g/t) se odnosi na kapacitet proizvodnje (dobra proizvodnja odlivaka) na kojem je zasnovana dozvola za ispuštanje. Ulaz zagađujuće materije se određuje na osnovu koncentracije u pogodnom slučajnom uzorku ili 2-časovnom kompozitnom uzorku, u slučaju AOX iz slučajnog uzorka, i zapreminskog protoka otpadne vode koji odgovara uzorkovanju.

Da bi se postigle navedene GVE za vode u ovom sektoru potrebno je na nivou pogona/aktivnosti dizajnirati predtretman, maksimalno reciklirati vode i završnom obradom prečisti vode do nivoa GVE koje obezbeđuju ispuštanje prečišćenih otpadnih voda u vodotok.

Šema upravljanja vodom pri prečiščavanju gasa iz visoke peći



Voda od prečiščavanja gasa visoke peći (BOF) se prečiščava, hladi i reciklira u skruber. Voda koja se mora ispustiti iz sistema za hlađenje zbog povećanja sadržaja rastvorenih materija je obično 0,1 - 3,5 m³/t sirovog gvožđa u zavisnosti od kvaliteta sirovina, od dostupnosti vode i mera koja utiču na optimizaciju reciklaže vode.

Proizvodnja metala

- U EU ova oblast proizvodnje je kompleksnija i dokumenti se bave metalima koji su svrstani u 10 grupa. Te grupa su: (1) bakar (uključujući Sn i Be) i njegove legure; (2) aluminijum; (3) cink, olovo i kadmijum (+ Sb, Bi, In, Ge, Ga, As, Se, Te); (4) plemeniti metali; (5) živa; (6) vatrostalni metali; (7) fero legure; (8) alkalni i zemnoalkalni metali i (9) nikel i kobalt.
- Pažnja je usmerena proizvodnji najznačajnih metala kod nas iz primarnih i sekundarnih sirovina. Obradjeni su sledeći metali: aluminijum, cink, olovo i bakar.



Aluminijum

- Boksit je sirovina za proizvodnju aluminijuma.
- Proces dobijanja aluminijuma ima dve jasno odvojene faze: (i) dobijanje glinice (Al_2O_3) dovoljne čistoće i (ii) elektrolizu glinice i dobijanje aluminijuma.
- Aluminijum se dobija iz boksita složenim postupkom koji zahteva veliki utrošak elektro energije (čini 20-40% cene produkcije) pri čemu nastaju ogromne količine sekundarne sirovine



Produkcija otpadnih voda

- Proizvodnja aluminijuma kroz kaustifikaciju boksita (Bayer-ov proces), generiše rastvor natrijum-aluminata. Ovaj rastvor je izbistren u tankovima za ugušćivanje u seriji od nekoliko ispiralica koje rade protivstrujno i ispiraju mulj sa dna (crveni mulj). Ovaj mulj je visoko alkalni i biće laguniran u krugu fabrike, sa prelivom koji će se vraćati u proces.
- Voda za hlađenje i atmosferska voda koje mogu biti kasnije zagađene suspendovanim česticama (maksimum od 0,03 kg po toni Al) i sa rastvornim fluoridima (maksimalno 0,02 kg po toni Al). Zato je potreban tretman da smanji sadržaj fluorida dodatkom kreča i/ili CaCl_2 da se precipituje kalcijum-fluorid.
- Kondenzati koji u manjoj ili većoj meri sadrže organske (volatilne) materije



Bakar

- Rude imaju nizak sadržaj minerala bakra (oko 2 % bakra) i po pravilu se ruda prvo prerađuje putem flotacije gde se sadržaj bakra u koncentratu povisi na oko 10-30% i tek nakon toga ide metalurški deo tehnologije dobijanja sirovog bakra.
- **Najveći izvor zagađenja su flotacioni reagensi.** Pri flotaciji upotrebljavaju se različiti reagensi koji mogu da dospeju u vodu:
 - *Reagensi za podešavanje pH sredine:* kreč, natrijum-karbonat, natrijum-hidroksid, sumporna kiselina, rastvoreno staklo.
 - *Depresori (suzbijači):* natrijum-cijanid, alkalni bihromati, alkalni hromati, kreč, organske koloidne supstance.
 - *Kolektori (sakupljači):* aerofloti, ksantati, merkaptani, više masne kiseline, ulja i drugo.
 - *Penušavci:* fenoli, krezolna ulja, alkoholi, borovo ulje i drugo.
 - *Aktivatori:* bakar(II)-sulfat, natrijum-sulfat, sumporna kiselina.
 - *Dezaktivatori:* alkalni sulfidi, cijanidi.



- Ogromne su potrebe svakog rudnika za vodom
- Rudnik koji prerađuje 10.000.000 t/god (Bor, Veliki Krivelj, Cu) potrebno je 23.000.000 t/god vode
- Na svaku tonu rude Cu troši se oko 3 m³ vode. Pri ispiranju jalovine filtrat sadrži: As, Se, Sb, Te, Pb, Zn, Ga

Primer

Borska flotacijska jalovišta koja se prostiru na oko 450 hektara. Kolektor otpadnih voda ispod jalovišta “Veliki Krivelj” odavno je zastareo i na njemu su već primećena alarmantna oštećenja. Procene pokazuju da bi tokom rušenja brane, koje bi trajalo oko dva sata, proteklo od 4.200 do 20.000 kubika otrovnih materija na sat, a flotacijska jalovina poplavila bi i sela nizvodno od brane i deo Zaječara. Arsen, živa, nikl i ostali teški metali bi dospele do reke Timok, a preko njega i u Dunav.

Za sanaciju borskih jalovišta za tri godine, potrebno je 32 miliona dolara

Granične vrednosti emisije za vode iz objekata i postrojenja za proizvodnju i finalnu obradu obojenih metala GVE za vodu čije zagađenje potiče prvenstveno od proizvodnje i livenja obojenih metala: olova, bakra, cinka, aluminijuma i dobijenih sporednih proizvoda, kao i od proizvodnje polufabrikata (poluproizvoda).

Granične vrednosti emisije na mestu ispuštanja u površinske vode^(I. II)

Parametar	Jedinica mere (III)	Proizvodnja i livenje obojenih metala olova, bakra, cinka i sporednih proizvoda, kao i proizvodnja poluproizvoda	Proizvodnja aluminijum oksida	Topljenje aluminijuma	Livenje aluminijuma i proizvodnja poluproizvoda i proizvoda
Hemijska potrošnja kiseonika (HPK)	kg O ₂ /t	1,5	0,5	0,3	0,5
Gvožđe	kg/t	0,1	-	-	-
Aluminijum	kg/t	-	0,009	0,02	-
Ukupni ugljovodonici	kg/t	-	-	0,02	0,05
Fluoridi	kg/t	-	-	0,3	0,3
Toksičnost sa ribe (T _F)		4	-	-	-

I) Vrednosti se odnose na 2-časovni uzorak

II) Ne primenjuje se za otpadne vode od proizvodnje fero legure, proizvodnje i livenja obojenih metala koji nisu nabrojani, niti iz posrednih rashladnih sistema ili postrojenja za tretman procesnih voda.

III) Proizvodno-specifični nivoi opterećenja (kg/t) odnose se na kapacitet proizvodnje olova, bakra, cinka, aluminijuma i sporednih proizvoda na kojima je dozvola za ispuštanje vode bazirana. Opterećenje je izračunato na osnovu koncentracije u nasumičnom uzorku (trenutnom) ili 2-časovnom kompozitnom uzorku i zapreminskog protoka otpadne vode koji odgovara uzorkovanju

Granične vrednosti emisije pre mešanja sa ostalim otpadnim vodama na nivou pogona^(I)

Parametri	Jedinica mere	Granična vrednost ^(I)
Olovo	mg/l	0,5
	g/t	15 ^(III, IV)
Kadmijum	mg/l	0,2
	g/t	3 ^(III, IV, V)
Ukupni hrom	mg/l	0,5
	g/t	10 ^(III, IV)
Arsen	mg/l	0,1
	g/t	2 ^(III, IV)
Bakar	mg/l	0,5
	g/t	10 ^(III, IV)
Nikal	mg/l	0,5
	g/t	15 ^(III, IV)
Cink	mg/l	1
	g/t	30 ^(III, IV)
Živa	mg/l	0,05
	g/t	1 ^(III, IV, V)
Talijum	mg/l	1
Kobalt	mg/l	1
Srebro	mg/l	0,1
Kalaj	mg/l	2
Sulfidi, rastvoreni ^(III)	mg/l	1
AOX (adsorbujući organiski halogen) ^(II)	mg/l	1

^(I) Vrednosti se odnose na 2-časovni uzorak.

^(II) Za sulfide i AOX primenjivaće se nivoi za slučajni uzorak.

^(III) Ukoliko proizvodni kapacitet olova, bakra, cinka i sporednih proizvoda **prevazilazi 10 t/dan**, nivo opterećenja specifične proizvodnje ne sme preći navedenu graničnu vrednost.

^(IV) Proizvodno-specifični nivoi opterećenja (g/t) odnose se na proizvodni kapacitet olova, bakra, cinka, aluminijuma i sporednih proizvoda na kojima je dozvola za ispuštavanje vode bazirana. Opterećenje je izračunato na osnovu koncentracije u nasumičnom uzorku ili 2-časovnom kompozitnom uzorku i zapreminskog protoka otpadne vode koji odgovara uzorkovanju.

^(V) Maksimalno dozvoljene količine po kojima nivo može **biti premašen je 50% za kadmijum i živu**.

Granične vrednosti emisije za otpadnu vodu na mestu nastanka u pogonu^(I)

Parametar	Jedinica mere	Granična vrednost	Način uzorkovanja
Slobodan hlor	mg/l	0,5	Slučajan uzorak
Heksahlorbenzen ^(II)	mg/l	0,003	Slučajan uzorak ili 2-časovni kompozitni uzorak
AOX (adsorbujući organski halogen)	mg/l	1	Slučajni uzorak

^(I) Otpadna voda od tretmana otpada vazduhom kod prečišćavanja aluminijuma hlorom može biti ispuštena ako je u skladu sa minimalnim zahtevima koji uključuju hlor i hlor-oslobađajuće supstance.

^(II) Za heksahlorbenzene, proizvodno-specifični nivo opterećenja od 3,0 mg/t hlorisanog aluminijuma (legura) mora biti usaglašen.

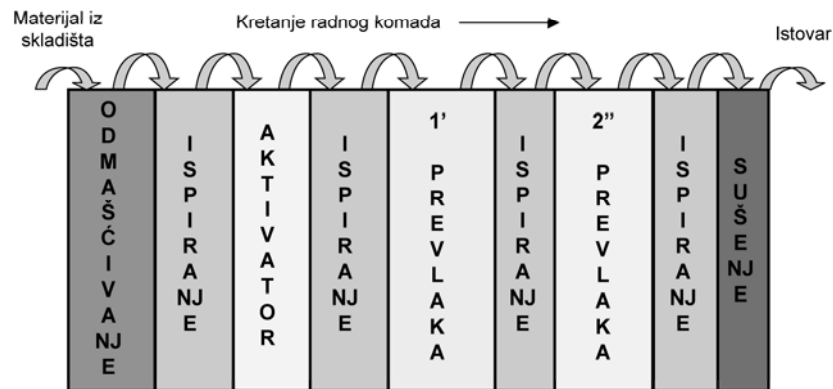
Opterećenje zagađujućim materijama se mora održavati u dozvoljenim granicama:

- duga recirkulacija rashladne i vode za pranje;
- višestruka upotreba tretirane vode gde to okolnosti dozvoljavaju;
- odvajanje tokova otpadne vode koje zahtevaju tretman od onih koje to ne zahtevaju;
- izbegavanje procesnih tehnologija koje uključuju velike zapremine otpadne vode i
- upotreba sirovina i pomoćnih materijala sa niskim sadržajem zagađenja.



Postrojenja za površinsku obradu metala i plastičnih materijala korišćenjem elektrolitičkih ili hemijskih procesa

- cilj površinske obrade elemenata od metala i od nekih sintetičkih materija (plastike) je ili zaštita tih elemenata od korozije, ili izmena njihovog spoljnog izgleda radi ukrašavanja i povećavanja upotrebne vrednosti.
- Obrada površina metala kao i sam proces zahtevaju sukcesivno potapanje elemenata u više kupki, gde se obavljaju procesi hemijske prirode.



- efluenti dobijeni prilikom površinske obrade mogu podeliti u dve kategorije:
 - (1) upotrebijene kupke s velikom koncentracijom zagađujućih materija i
 - (2) rastvori u vodi kojom je vršeno ispiranje koji sadrže nisku koncentraciju zagađujućih materija

Procesni koraci za površinsku obradu metala i plastike može se uopšteno opisati na sledeći način:

- *Isporuka i skladištenje* radnih predmeta i potrošnih sirovina.
- *Obrada radnih komada i formiranje proizvoda.*
- *Predtretman radnih komada* kao što su čišćenje i odmašćivanje (mehaničko, vodeno, rastvaračima), poliranje (mehanički, hemijski ili elektrohemijski), peskarenje, brušenje neravnina itd. Tu može biti urađeno u nekoliko koraka (faza).
- *Ispiranje.* Ispiranje se obično vrši između gotovo svih procesnih koraka.
- *Zaštita površine (osnovna faza ovog procesa).* Elektrolitički proces. Osnovne aktivnosti mogu da uključe:
 - prevlake - različite vrste metalnih prevlaka: od bakra i njegovih legura, od nikla, od hroma, od cinka i njegovih legura, od kadmijuma, od kalaja i njegovih legura, od plemenitih metala;
 - autokatalitičko galvaniziranje, poznato kao elektrolitičko galvaniziranje,
 - ne-katalitički hemijski premaz;
 - elektroprevlake;
 - lakiranje;
 - elektrostatičko podmazivanje, metod koji se koristi u namotaju sloja;
 - eloksiranje;
 - hromiranje; itd.
- *Sušenje proizvoda* toplim vazduhom i toplom vodom. Tretman toplotom se može koristiti u nekim slučajevima kao faza kod specifičnih procesa koji uključuju proizvodnju štampanih ploča, litografskih ploča, neprekidni navoj galvanizirajućeg čelika itd.



- Emisije u vodu iz ovog sektora mogu da predstavljaju rizik zbog sadržaja različitih opasnih zagađujućih materija (kisljine, alkalije, cijanidi, soli toksičnih metala, organski rastvarači, deterdženti, masnoće i mehaničke nečistoće...)
- Nastale otpadne vode se mogu podeliti na nekoliko gupa:
 - otpadne vode sa pretežno čvrstim mehaničkim nečistoćama kao što su pesak, mulj itd.;
 - otpadne vode sa tečnim mešljivim ili sa vodom nemešljivim zagađujućim materijama kao deterdženti, masti i ulja i razni rastvarači kao toluol, benzin, trihloretilen itd.;
 - kisele i alkalne vode koje potiču od nagrizanja metala, otpadni rastvori iz kupatila za poliranje metala mineralnim ili organskim kiselinama;
 - otpadni rastvori iz kupatila za fosfatiranje; i
 - otpadni rastvori iz galvanskih kupatila raznih vrsta.



- Sve ove vrste otpadnih voda javljaju se povremeno u takozvanim udarnim koncentracijama, pri pražnjenju radnih sudova ili u obliku razblaženijih rastvora koji potiču od ispiranja.

Granične vrednosti emisije za vode iz objekata i postrojenja za preradu i finu obradu metala

Pogoni su podeljeni prema sledećim kategorijama: (1) galvanizacija; (2) dekapiranje; (3) anodizacija; (4) bruniranje; (5) toplo prevlačenje cinka, toplo kalajisanje; (6) kalenje; (7) proizvodnja štampanih kola; (8) proizvodnja baterija; (9) emajliranje; (10) radionice za obradu metala; (11) brušenje i (12) farbanje.

Granične vrednosti emisije na mestu ispuštanja u površinske vode^(I, II)

Parametar	Jed. mere	Proces											
		1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12
Aluminijum	mg/l	3	3	3	-	-	-	-	-	2	3	3	3
Azot iz amonijaka	mg/l	100	30	-	30	30	50	50	50	20	30	-	-
HPK	mgO ₂ /l	400	100	100	200	200	400	600	200	100	400	400	300
Gvožđe	mg/l	3	3	-	3	3	-	3	3	3	3	3	3
Fluoridi	mg/l	50	20	50	-	50	-	50	-	50	30	-	-
Azot iz nitrata	mg/l	-	5	5	5	-	5	-	-	5	5	-	-
Ugljovodonici ^(III)	mg/l	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10
Fosfor	mg/l	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2
Toksičnost za ribe (T _F) ^(IV)		6	4	2	6	6	6	6	6	4	6	6	6

(I) Vrednosti se odnose na 2-časovni uzorak

(II) Ovaj sektor se neće primeniti na otpadnu vodu iz sistema za hlađenje i postrojenja za tretman otpadnih voda.

(III) Zahtevi za ugljovodonike odnose se na slučajni uzorak.

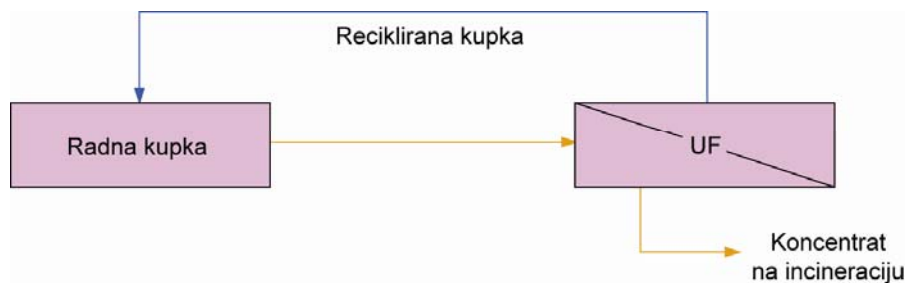
(IV) U slučaju galvanizacionog stakla, T_F=2.

Opterećenje zagađujućim materijama treba održavati onoliko nisko koliko to dozvoljavaju sledeće mere:

- tretman procesnih kupki, u smislu pogodnih metoda, kao što su membranska filtracija, jonska izmena, elektroliza i termalni procesi, u cilju maksimizacije radnog veka procesnih kupki;
- zadržavanje sastojaka kupki u smislu pogodnih metoda kao što su smanjen ulaz sirovina, optimizovani sastav kupke;
- višestruka upotreba vode za ispiranje u smislu pogodnih metoda kao što je kaskadno ispiranje i recirkulaciona tehnologija korišćenjem jonske izmene;
- povraćaj pogodnih sastojaka kupki, iz kupki za ispiranje u procesne kupke;
- povraćaj EDTA (etilendiamintetrasirćetna kiselina) i njene soli iz hemijskih kupki za bakar i odgovarajućih kupki za ispiranje.



Primer procesa prečiščavanja odpadnih voda



Održavanje kupke za odmaščivanje. Ove kupke postaju brzo zagađene uljem uklonjenim sa površine tretiranih komponenti. Iznad nekoliko procenata koncentracije ulja i masti, kvalitet odmaščivanja postaje neprihvatljiv i kupka se mora obnoviti. *Ultrafiltracija* može biti korišćena da se povrate ova slobodna ulja i produži operativni rok trajanja kupki, kao i da se postigne očuvanje hemijskih produkata. Kada je korišćen ovaj tip sistema, radni vek kupki može biti utrostručen.



Granične vrednosti emisije pre mešanja sa ostalim otpadnim vodama na nivou pogona⁽¹⁾

Parametar	Jed. mere	Proces											
		1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12
AOX	mg/l	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1
Arsen	mg/l	0,1	-	-	-	-	-	0,1	0,1	-	-	-	-
Barijum	mg/l	-	-	-	-	-	2	-	-	-	-	-	-
Olovo	mg/l	0,5	-	-	-	0,5	-	0,5	0,5	0,5	0,5	-	0,5
Kadmijum	mg/l	0,2				0,1			0,2	0,2	0,1		0,2
	kg/t	0,3							1,5				
Slobodni hlor	mg/l	0,5	0,5		0,5		0,5				0,5		
Ukupni hrom	mg/l	0,5	0,5	0,5	0,5			0,5		0,5	0,5	0,5	0,5
Hrom, IV	mg/l	0,1	0,1	0,1	0,1			0,1		0,1	0,1		0,1
Kobalt	mg/l			1						1			
Cijanidi	mg/l	0,2					1	0,2			0,2		
Bakar	mg/l	0,5	0,5					0,5	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5
Nikal	mg/l	0,5	0,5		0,5			0,5	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5
Živa	mg/l								0,05				
	kg/t								0,03				
Selen	mg/l									1			
Srebro	mg/l	0,1						0,1	0,1				
Sulfidi	mg/l	1	1		1			1	1	1			
Kalaj	mg/l	2		2		2		2					
Cink	mg/l	2	2	2		2			2	2	2	2	2

Zahtevi za otpadnu vodu na mestu nastanka:

- Otpadna voda mora da sadrži samo one halogenovane rastvarače odobrene za upotrebu na osnovu studije uticaja. Zahtevi će se takođe smatrati ispunjenim ako su dostavljeni dokazi da su korišćeni samo dozvoljeni halogeni rastvarači. U suprotnom, za volatilne halogenovane ugljovodonike (suma trihloretena, tetrahloretena, 1,1,1-trihloretena, dihlormetana – računatih kao hlor), nivo od 0,1 mg/l mora se usaglasiti sa slučajnim uzorkom.
- Kod otpadnih voda koje sadrže živu, mora biti ispunjen nivo od 0,05 mg/l žive u slučajnom uzorku ili 2-časovnom kompozitnom uzorku.
- Otpadna voda iz kupki za odmašćivanje, demetalizirajućih kupki i niklovanih kupki ne sme sadržati EDTA.
- Kod otpadne vode iz kupki koje sadrže kadmijum, uključujući ispiranje, mora biti zadovoljen nivo od 0,2 mg/l kadmijuma u slučajnom uzorku ili 2-časovnom kompozitnom uzorku.
- Mesto nastajanja otpadne vode je izlaz iz postrojenja za predtretman za parametar od značaja.

Da bi se postigle navedene GVE za vode potrebno je uraditi predtretman za otpadne vode koje sadrže metale i AOX, a završnom obradom otpadnih voda na nivou fabrike obezbediti GVE za vode



PROIZVODNJA MINERALA

Prema IPPC Direktivi (96/61/EC) i Uredbi o vrstama aktivnosti i postrojenja za koje se izdaje integrisana dozvola ("Sl. glasnik RS", br. 84/2005) u ovaj sektor se svrstavaju sledeće aktivnosti i postrojenja:

- Postrojenja za proizvodnju cementnog klinkera u rotacionim pećima, proizvodnog kapaciteta koji prelazi 500 t/dan ili za proizvodnju kreča u rotacionim pećima, proizvodnog kapaciteta 50 t/dan ili u drugim pećima, čiji proizvodni kapacitet prelazi 50 t/dan.
- Postrojenja za proizvodnju azbesta i proizvoda na bazi azbesta.
- Postrojenja za izradu stakla, uključujući staklena vlakna, sa kapacitetom topljenja koji prelazi 20 t/dan.
- Postrojenja za topljenje mineralnih materija, uključujući proizvodnju mineralnih vlakana, sa kapacitetom topljenja koji prelazi 20 t/dan.
- Postrojenja za proizvodnju keramičkih proizvoda pečenjem, a naročito crepa, cigle, vatrostalne opeke, pločica, keramičkih posuđa ili porcelana, sa proizvodnim kapacitetom koji prelazi 75 t/danu i/ili sa kapacitetom peći koji prelazi 4 m³, sa gustinom punjenja po peći koja prelazi 300 kg/m³.



Proizvodnja kamena, kvarca, dolamita, azbestnog cementa

- U svim fazama rudarske proizvodnje sirovina za ovaj sektor javlja se rudarski otpad, koji predstavlja nekorisni produkt eksploatacije i pripreme rude, koji se trajno skladišti na jalovištima.
- Najčešća zagađenja voda u rudarskim basenima nastaju erozijom nezaštićenih odlagališta jalovine.

Granične vrednosti emisije na mestu ispuštanja u površinske vode^(II, III)

Parametar	Jedinica mere	Granična vrednost ^(I)
Suspendovane materije	mg/l	100
Hemijska potrošnja kiseonika (HPK)	mgO ₂ /l	150



^(I) Vrednosti se odnose na 2-časovni uzorak

^(II) Odredbe ovog sektora se ne odnose na (1) otpadnu vodu ispuštenu u vodno telo na površini, koje je stvoreno tokom rudarenja sirovog materijala, što znači da je ova voda korišćena samo za pranje produkata koji su na tom mestu iskopani, i ne sadrži supstance osim onih koje su izrudarene. Na ovaj način može se garantovati da ove supstance ne mogu ući u druga vodna tela; (2) sanitarnu otpadnu vodu; (3) otpadnu vodu iz posrednih rashladnih sistema i postrojenja za tretman procesnih voda i (4) otpadnu od ispiranja dimnih gasova

^(III) U toku proizvodnje proizvoda, proizvodnje azbestnog cementa, otpadne vode se ne sme ispustati. U slučaju da se obezbedi rutinsko čišćenje i servisiranje proizvodne jedinice sadržaj suspendovanih materija sme da bude 30 mg/l, a HPK 80 mgO₂/l.

Granične vrednosti emisije pre mešanja sa ostalim otpadnim vodama na nivou pogona^(I, III)

Parametri	Jedinica mere	Granična vrednost
Ukupni hrom	mg/l	0,1 ^(III)
Hrom VI	mg/l	0,4 ^(III)
AOX (adsorbujući organski halogeni) ^(III)	mg/l	0,1 ^(III)

(I) Vrednosti se odnose na 2-časovni uzorak.

(II) Slučajan uzorak.

(III) Zahtevi se moraju ispuniti u slučaju otpadne vode od čišćenja i servisiranja postrojenja pri proizvodnji azbestnog cementa, pre mešanja sa drugim otpadnim vodama.



Proizvodnja stakla i sintetičkih mineralnih vlakana

- po hemijskom sastavu stakla su silikati različitih metala (od Na, K, Ca, Mg, Ba, Pb, Zn, Al, Fe, Mn itd.) uz eventualni dodatak i borata, fosfata itd. Izuzetak kvarcno staklo koje je praktično čisti SiO_2 .
- prilikom proizvodnje stakla voda nije glavni problem, ali ako se proizvodi kristalno ili olovno staklo postoji veća mogućnost zagađivanja

Granične vrednosti emisije na mestu ispuštanja u površinske vode^(II, III)

Parametar	Jedinica mere	Granična vrednost ^(I)
Temperatura	$^{\circ}\text{C}$	30
pH		6,5-9
Suspendovane materije	mg/l	30
Biohemijska potrošnja kiseonika (BPK_5)	mgO_2/l	20
Hemijska potrošnja kiseonika (HPK)	mgO_2/l	130
Sulfati	mg/l	3000
Fluoridi	mg/l	30

^(I) Vrednosti se odnose na 2-časovni uzorak

^(II) Ne primenjuje se na na otpadnu vodu koja potiče od indirektnog sistema za hlađenje i procesne vode iz postrojenja niti na otpadnu vodu iz procesa elektrohemijskog tretmana stakla kao i mehaničke obrade optičkog stakla na mestu gde se vrši prerada optičkih okvira

^(III) Otpadna voda ne sme da sadrži halogenovane ugljovodonike koji su poreklom iz pomoćnih materijala i aditiva kao što su lubrikanti za hlađenje. Dokaz da otpadna voda ne sadrži halogenovane ugljovodonike može biti predstavljen od strane proizvođača upućujući na to da na izlazu ili u pomoćnim materijalima nema halogenovanih ugljovodonika.

- Granične vrednosti emisije za vodu pre mešanja sa drugim otpadnim vodama odnose se na procese mehaničke obrade u pogonima olovnog stakla, specijalnog stakla, optičkog stakla i ravnog stakla.
- Pre mešanja sa drugim otpadnim vodama otpadna voda iz ovih pogona treba da bude recirkulisana, sem ako se utroši prilikom rukovanja opremom za mlevenje.
- Otpadna voda na mestu nastanka ne sme da sadrži:
 - (1) mulj od mlevenja iz mehaničkih procesa u pogonima (ili zoni) olovnog stakla, specijalnog stakla, optičkog stakla i ravnog stakla, niti kaustični mulj iz hemijskog površinskog tretmana u zoni olovnog stakla, specijalnog stakla, optičkog stakla;
 - (2) mulj koji sadrži srebro i bakar iz procesa oplata srebrom i bakrom.

Granične vrednosti emisije pre mešanja sa ostalim otpadnim vodama na nivou pogona

Parametri	Jedinica mere	Granična vrednost ^(I)
Arsen	mg/l	0,3
Kalaj	mg/l	0,3
Barijum	mg/l	3
Olovo	mg/l	0,5
Bakar ^(II)	mg/l	0,5
Nikal ^(II)	mg/l	0,5
Ukupni hrom ^(II)	mg/l	0,5
Kadmijum ^(III)	mg/l	0,1

^(I) Vrednosti se odnose na 2-časovni uzorak

^(II) Kada se koriste pomoćni materijali ili aditivi koji sadrže jedan ili više teških metala

Proizvodnja keramičkih proizvoda

- Keramički proizvodi su veoma raznovrsni po sastavu, zajedničko im je da su neorganskog porekla, da imaju veliku tvrdoću i malu elastičnost.
- Osnovne sirovine su najčešće razne gline, ali i različiti drugi materijali kao što su oksidi, karbidi, grafit i druge.
- Otpadne vode u procesu uglavnom su замуćene i obojene zbog veoma finih suspendovanih čestica gline, glazura i minerala. Sa hemijske tačke gledišta karakteristično je prisustvo:
 - suspendovane materije: gline, netopljivi silikati uopšte,
 - rastvoreni anjoni: sulfati,
 - suspendovani i rastvoreni teški metali: npr. olovo i cink, bor u malim količinama,
 - tragovi organskih materija (lepila, glazure se često koriste u glaziranju keramike).



Granične vrednosti emisije na mestu ispuštanja u površinske vode^(II)

Parametar	Jedinica mere	Granična vrednost ^(I)
Temperatura	°C	30
pH		6,5-9,0
Suspendovane materije	mg/l	50
Biohemijska potrošnja kiseonika (BPK ₅)	mg O ₂ /l	20
Hemijska potrošnja kiseonika (HPK)	mg O ₂ /l	80
Ukupni fosfor	mg/l	1,5

- (I) Vrednosti se odnose na 2-časovni uzorak.
(II) Ne primenjuje se na vode iz indirektnog rashladnog sistema, za sanitarne vode.

- Emisija zagađujućih materija u vodu, u procesu proizvodnje cigle i crepa je veoma mala.
- Procesna voda u ovoj industriji se skoro uvek nalazi u zatvorenom ciklusu, tj. kada prođe kroz proizvodni ciklus prečisti se i vraća se u proces.
- Otpadna voda iz proizvodnje vatrostalnih materijala i brušenja alata, split pločica, pločica i cigala ne sme se ispuštati u vodna tela.



Granične vrednosti pre mešanja sa ostalim otpadnim vodama na nivou pogona^(III, IV)

Parametri	Jedinica mera	Granična vrednost ^(I)
Olovo	mg/l	0,3
Kadmijum	mg/l	0,07
Ukupni hrom	mg/l	0,1
Kobalt	mg/l	0,1
Bakar	mg/l	0,1
Nikal	mg/l	0,1
Cink	mg/l	2
AOX (adsorbujući organski halogen) ^(III)	mg/l	0,1

^(I) Vrednosti se odnose na 2-časovni uzorak.

^(II) Zahtevi za AOX se odnose na slučajne uzorke.

^(III) Vrednosti prikazane u tabeli, koje se odnose na mešanje sa drugim otpadnim vodama na nivou preduzeća, **se ne primenjuju ako po danu nije proizvedeno više od 4 m³** otpadne vode i ukoliko otpadna voda nije proizvodjena tokom gaziranja.

^(IV) U slučaju da je **produkcija otpadne vode do 8 m³/dan** za supstance koje se uklanjaju filtracijom, će se smatrati ispunjenim ukoliko je tretman otpadnih voda, ovlašćen od strane građevinskog inspektorata ili je na neki drugi način u skladu sa zakonom o zemljištu, instaliran, operativan i održavan pod uslovima licenciranja i ako se proverava pre puštanja u rad i u redovnim intervalima koji ne prelazi pet godina, u skladu sa zakonom o zemljištu, kako bi se proverila ispravnost sistema. Ovo sve mora biti dokazano studijom uticaja.

Ukoliko se dovoljno prečisti, otpadna voda se može zajedno sa komunalnom otpadnom vodom direktno ili indirektno ispustiti u kanalizaciju.

Hvala na pažnji

