

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**

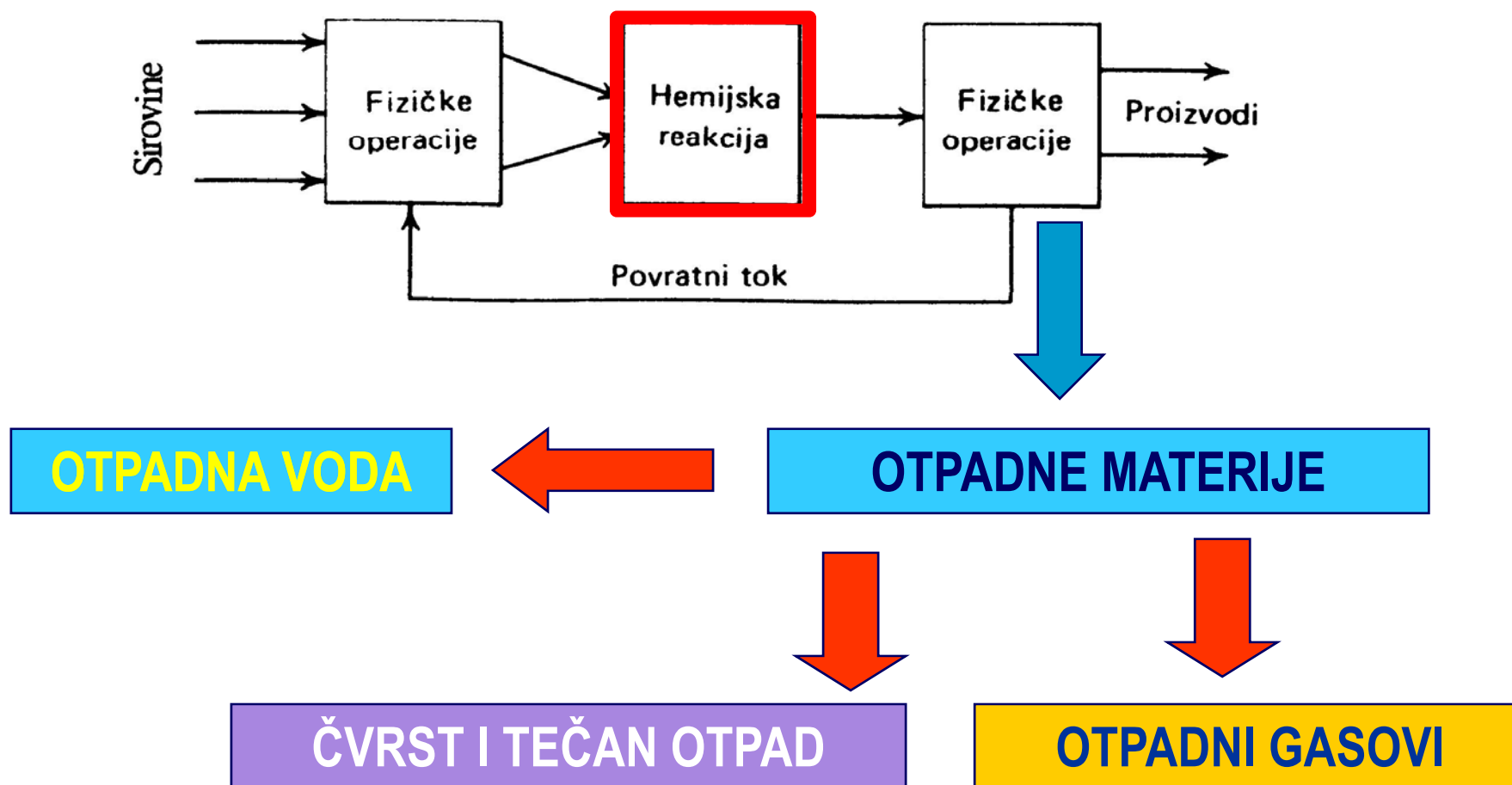
GVE ZA VODE IZ OBJEKATA I POSTROJENJA HEMIJSKE INDUSTRIJE

Dr Srđan Rončević

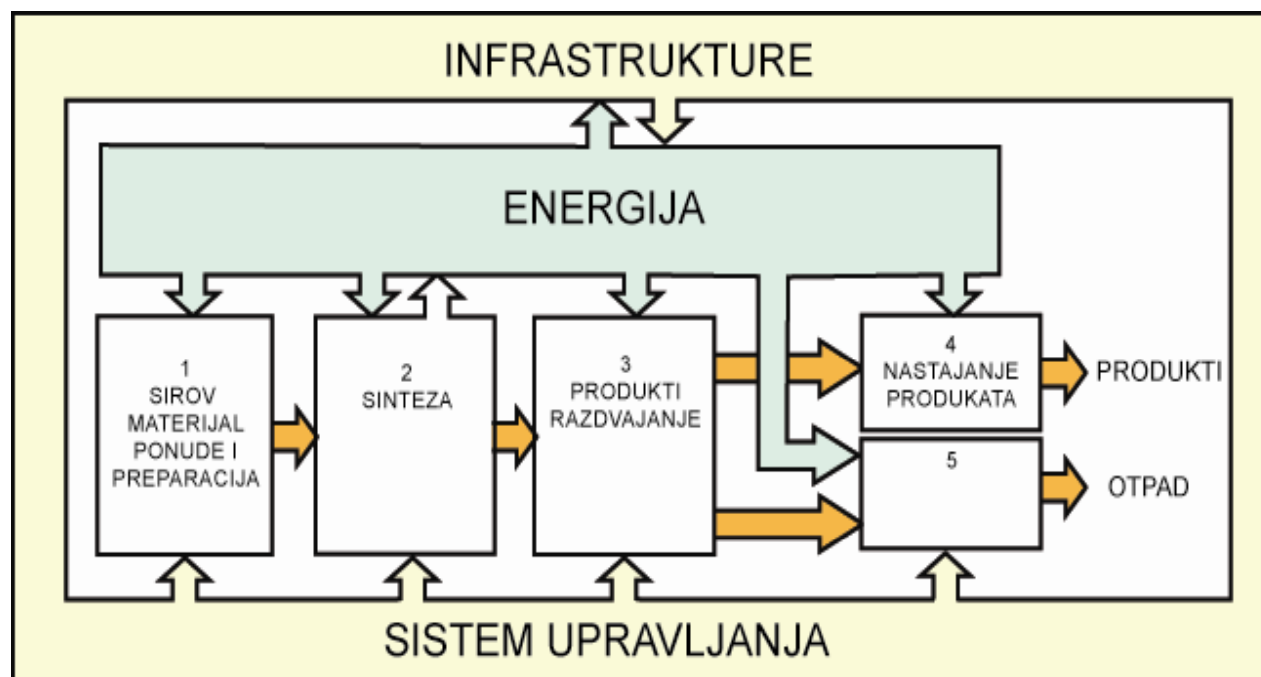
HEMIJSKA INDUSTRIJA

- (1) petrohemikalije,
 - (2) neorganske hemikalije,
 - (3) specifične hemikalije,
 - (4) fine hemikalije,
 - (5) farmaceutske hemikalije.
- VELIKA POTROŠNJA VODE za tehnološke svrhe, napajanje kotlova i rashlađivanje

- Osnovna delatnost hemijskih procesa proizvodnje je konverzija sirovina u željeni proizvod(e) preko odgovarajuće hemijske reakcije (jedinica procesa) i fizičkih promena (operacije).



- To obično podrazumeva pet koraka:



1	2	3	4	5
Prijem i skladištenje sirovina i pratećih reagenasa i njihovo punjenje u reaktore.	Jezgro svakog hemijskog procesa.	Odvajanje proizvoda od drugih reakcionih komponenata (npr. nereaktivnog dela, nus-proizvoda, rastvarača i katalizatora).	Rukovanje i skladištenje gotovim proizvodima.	Smanjenje emisija. Prikupljanje, ponovna upotreba, tretman i odlaganje neželjenih tečnosti, gasova i čestica.

Glavni izvori otpadnih voda u hemijskoj industriji su:

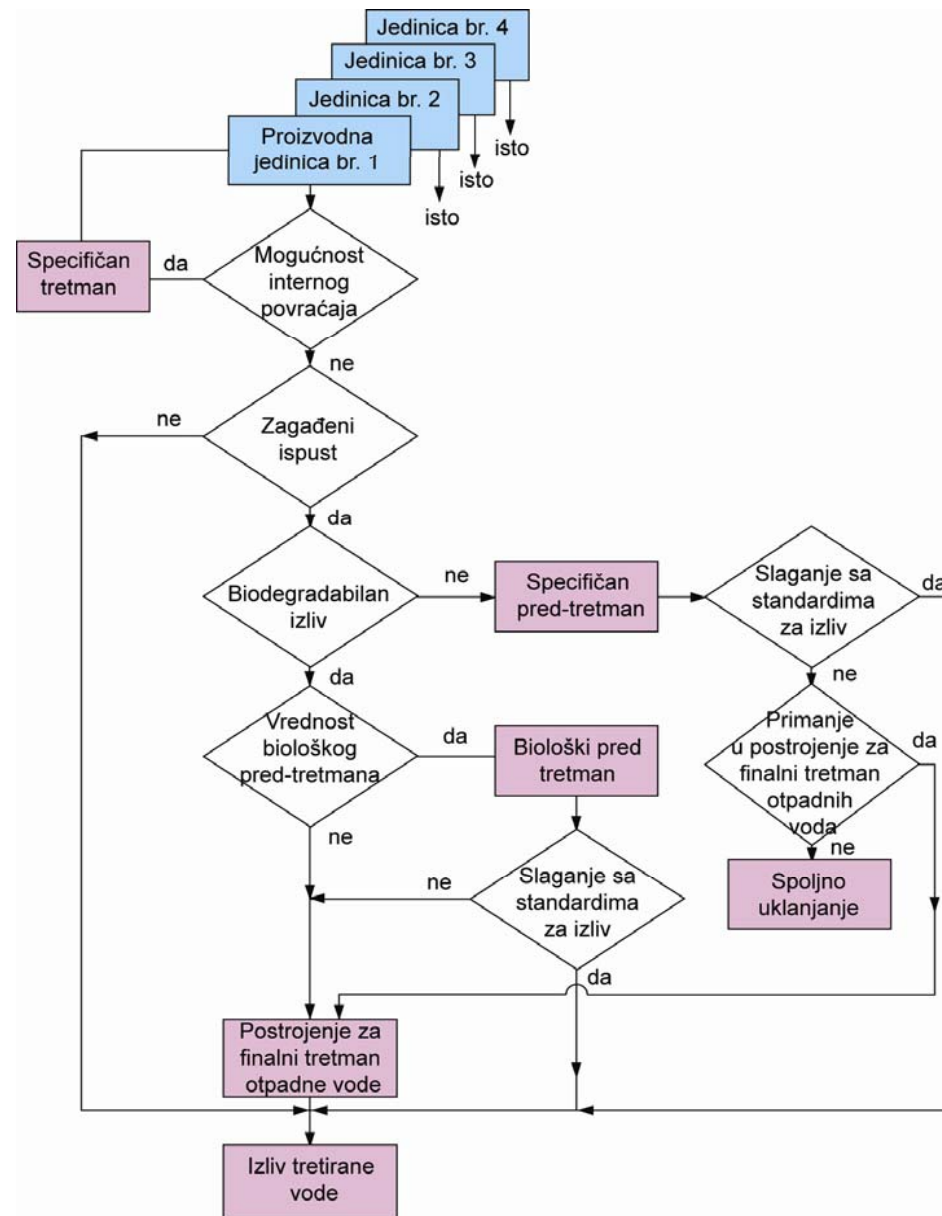
- (i) hemijske sinteze,
- (ii) sistemi za tretman otpadnih gasova,
- (iii) sanitarni čvor,
- (iv) curenja iz procesne opreme i instalacija,
- (v) curenja iz kotlarnice napojne vode,
- (vi) curenja iz ciklusa hlađenja,
- (vii) transport sirovina i proizvoda,
- (viii) pranje opreme i prostora,
- (ix) spiranje zagađenja sa površina u okolini pogona atmosferskim vodama (npr. otvoreno skladište i sl.), itd.

- Sastav otpadne vode zavisi od vrste sirovina, proizvoda i od tehnološkog postupka.
- Nema „tipične šeme upravljanja nastalim otpadnim vodama“
- **Specifični parametri** za hemijsku industriju su:
 - suspendovane materije,
 - organske materije,
 - azot, fosfor,
 - nitrati, sulfati, fluoridi, horidi, cijanidi, sulfidi,
 - kalijum, kalcijum, arsen, nikl, hrom, olovo, cink, bakar, titan,
 - fenoli, ugljovodonici, merkaptani, ulja, masti
 - silikati, itd.

- *IPPC Direktiva (96/61/EC)*
 - *Uredba o vrstama aktivnosti i postrojenja za koje se izdaje integrirana dozvola ("Sl. glasnik RS", br. 84/2005)*
1. Hemijska postrojenja za proizvodnju osnovnih organskih hemikalija
 2. Hemijska postrojenja za proizvodnju osnovnih neorganskih hemikalija
 3. Hemijska postrojenja za proizvodnju P, N ili K đubriva (prosta ili složena veštačka đubriva).
 4. Hemijska postrojenja za proizvodnju osnovnih proizvoda za zaštitu bilja i biocida.
 5. Postrojenja u kojima se primenjuju hemijski ili biološki procesi u proizvodnji osnovnih farmaceutskih proizvoda.
 6. Hemijska postrojenja za proizvodnju eksploziva.

- Hemijska industrija je predmet sledećih uslova:
 - *Razdvajanja mnogih proizvodnih procesa i tokova otpadne vode koji u njima nastaju:*
 - nisko ili visoko opterećene (zagađene) otpadne vode;
 - nisko ili visoko opterećene (zagađene) rashladne vode;
 - sanitarne otpadne vode;
 - otpadna voda koja sadrži neorganske materije i veoma često se može odmah biti ispuštena bez prečišćavanja;
 - procesna voda, čiji kvalitet zavisi od procesa gde je nastala;
 - otpadne vode (efluenti) visokog rizika.
 - *Prečišćavanje otpadnih voda mora biti razvijeno sa sledećim ciljevima:*
 - razdvajanje onoga što je nekompatibilno;
 - razdvojeno tretiranje značajno bionerazgradivog efluenta;
 - tretiranje onoga što je bionerazgradivo na izvoru (pogonu/aktivnosti) da ne bi došlo do razblaživanja;
 - odvajanje i tretman nekih koncentrovanih i biodegradabilnih tokova otpada biološkim putem (npr. metanska fermentacija) kako bi se smanjilo opterećenje glavnog biološkog procesa prečišćavanja otpadnih voda.

Nakon kompletiranja interne reciklaže ili specifičnog predtretmana, finalno prečišćavanje otpadnih voda će biti potrebno za preradu manjih zapremina i, iznad svega biće manje opterećene zagađujućim materijama zato što je većina otpada već bila podvrgnuta preliminarnom tretmanu.

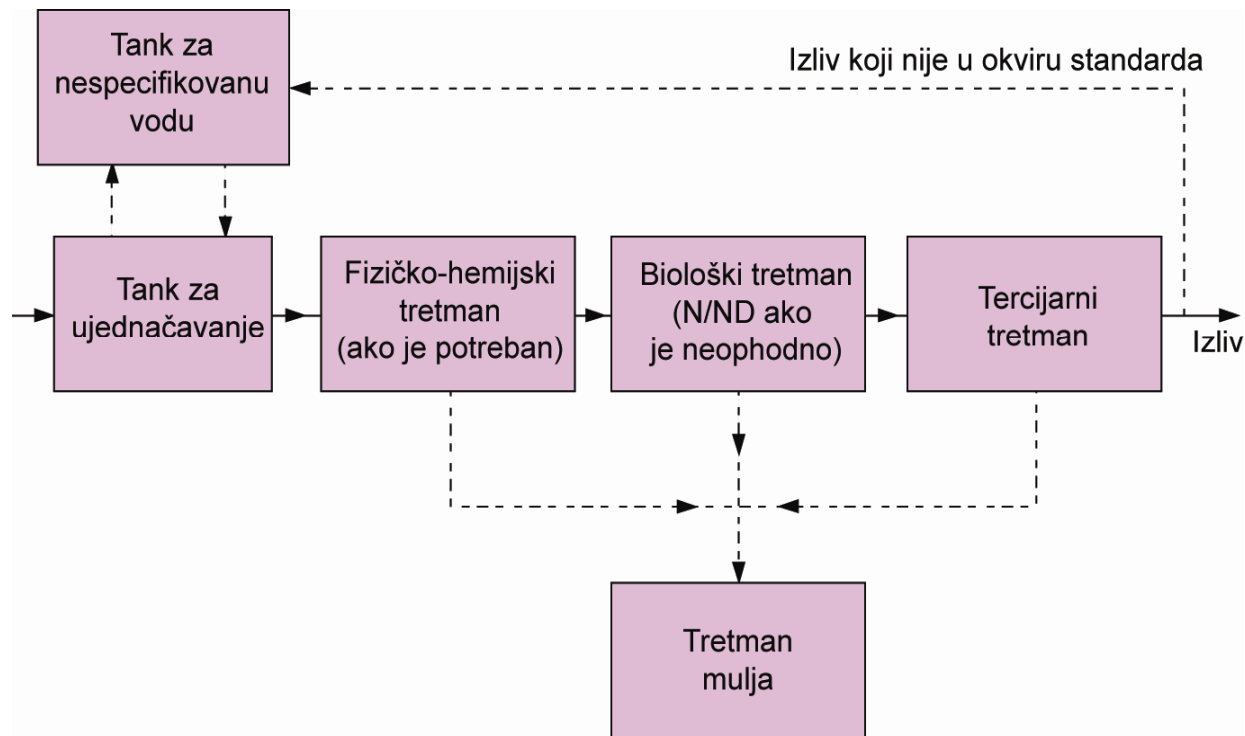


Dijagram za upotrebu u dizajnu tretmana za otpadne vode hemijske industrije

○ *Unutrašnji tretmani ili specifični pred-tretmani.*

TEHNIKA	Teški metali	Teško razgrad. HPK	AOX	Ugljovodonici	NH ₃	Fenoli	Anjoni, Katjoni	Suspend. čestice	BPK	KOMENTARI
Sedimentacija/flotacija/filtracija		x		x				x		Posle koagulacije/flokulacije
Hemijska precipitacija	x						x			
MF/UF								x		Polutanti koncent. u koncentratu
NF/RO	x	x	x				x			Polutanti koncent. u koncentratu
Oksidacija (npr. sa O ₃)		x	x			x				
Mokra oksidacija ⁽¹⁾		x	x			x				
Adsorpcija		x	x			x				
Jonska izmena	x				x		x			Polutanti koncentrovani u eluatu
Striping			x		x					Zagađenje transport. u gasnoj fazi
Evaporacija ⁽¹⁾	x	x								Polutanti koncentrovani u rastvoru (ili destilatu ako su volatilni)
Incineracija ⁽¹⁾		x	x	x	x	x				Kvalitet dimnih gasova
Biološko anaer. prečišć.						x			x	Ako je efluent(i) dovoljno koncent.
Biološko aerob. prečišć.					x	x			x	

1. Tehnike isključivo primenjive samo ako je efluent veoma koncentrovan (> 100 g/l)



Postrojenje za finalno prečišćavanje otpadnih voda.

- sposoban da se adaptira na promene u procesu proizvodnje;
- opremljen sa adekvatnim tankovima za nespecificovanu vodu i tankovima za ujednačavanje (egalizaciju);
- opremljen sa racionalno postavljenom opremom za monitoring;
- u idealnom slučaju, pratiti izliv zagađujućih materija u svakoj jedinici posebno i učiniti operatere odgovornim.

Potrebno je imati u vidu:

- ako je neophodno, egalizacija se može sastojati od nekoliko tankova (rezervoara) koji mogu raditi grupno;
- fizičko-hemijski tretman može doći u obzir, ali se može pokazati kao neophodan kada su suspendovane čvrste čestice prisutne ili kada postoje metali koji se moraju precipitovati, ulja itd.;
- potreba za tercijarnim tretmanom će zavisiti od zahteva za kvalitetom izliva;
- tretman mulja iz finalnog procesa prečišćavanja otpadnih voda obično uključuje:
 - ugušnjavanje, obezvodnjavanje;
 - sušenje i/ili incineraciju.
- Obzirom da muljevi iz hemijske industrije, generalno, nisu adekvatni za poljoprivrednu upotrebu, cena tretiranja i odlaganja mulja je veoma značajna kao operativni trošak hemijske industrije.

HEMIJSKA POSTROJENJA ZA PROIZVODNJU OSNOVNIH NEORGANSKIH HEMIKALIJA

- **gasovi**, kao što su amonijak, hlor ili hlorovodonik, fluor ili fluoro-vodonik, ugljeni oksidi, sumporna jedinjenja, azotovi oksidi, vodonik, sumpordioksid, ugljentetrahlid;
- **kiseline**, kao što su hromna kiselina, fluorovodonična kiselina, fosforna kiselina, azotna kiselina, hlorovodonična kiselina, sumporna kiselina, oleum, sumporasta kiselina;
- **baze** kao što su amonijum-hidroksid, kalijum-hidroksid, natrijum- hidroksid;
- **sol** kao što su amonijum-hlorid, kalijum-hlorat, kalijum-karbonat, natrijum-karbonat, perborat, srebro-nitrat;
- **nemetali, metalni oksidi** ili druga neorganska jedinjenja kao što su kalcijum-karbid, silicijum, silicijum-karbid.

Velike **operacije** široko primenjivane u baznoj neorganskoj hemijskoj proizvodnji (BNHP):

- protok fluida, adsorpcija, klasifikacija i kristalizacija;
- destilacija, prenos toplote, sedimentacija i centrifugiranje;
- isparavanje, sušenje, filtracija i smanjenje zapremine;
- apsorpcija gasa, mešanje i rukovanje materijalima.

PROCESI OD ZNAČAJA	BAZNI NEORGANSKI INDUSTRIJSKI PROIZVODI
Sagorevanje	Termalna dekompozicija krečnjaka
Oksidacija	Titan dioksid, cink oksid, olovo oksid, natrijum-perborat/perkarbonat, sintetički amorfni silicijum. Proizvodnju fosforne kiseline iz elementarnog fosfora
Neutralizacija	Soli natrijuma i natrijumtripolifosfata
Formiranje silikata	Natrijum-silikat
Elektroliza	Natrijum-hlorat, hlor, natrijum-hidroksid, kalijum-hidroksid
Kalcinacija	Titan-dioksid, natrijum-tripolifosfat
Redukcija	Kalcijum-karbid, silicijum-karbid, soli natrijuma, titan dioksid, cink oksid.
Hidratacija i hidroliza	Magnezijum oksid, titan-dioksid
Piroliza i krekovanje	Ugljenik

Tipično postrojenje bazne neorganske hemijske proizvodnje sastoji se od više pod-jedinica (pogona/aktivnosti):

- jedinica (pogon) za snabdevanje energijom, koja proizvodi paru i/ili električnu energiju, kada je tehnički izvodljivo i ekonomski održivo;
- jedinica (pogon) za snabdevanje i pripremu sirovina;
- jedinica (pogon) koji obuhvata proces sinteze (reaktori) počev od siro-vina, pa do sirovih proizvoda;
- jedinica (pogon) za prečišćavanja sirovih proizvoda do finalnih proi-zvoda.

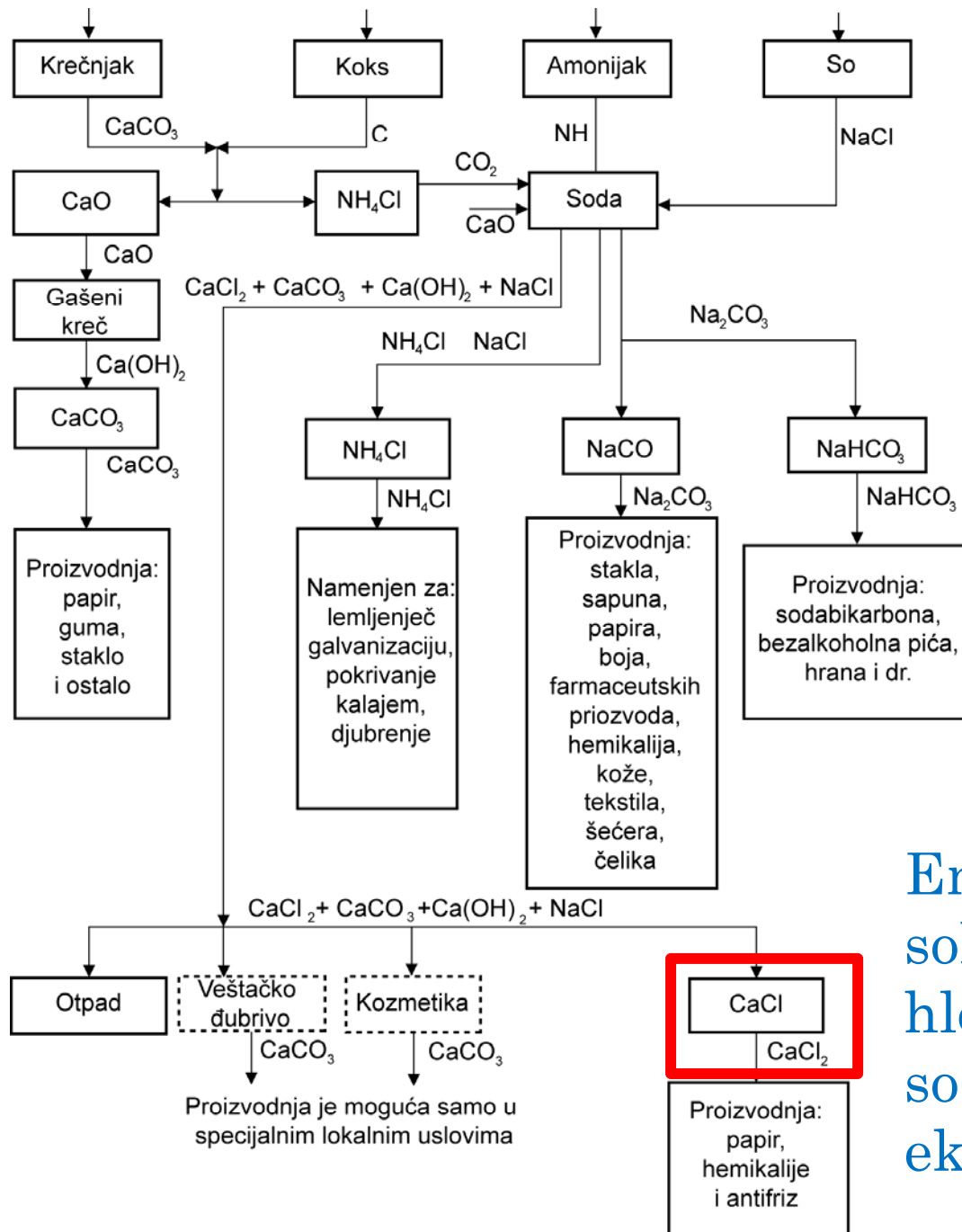
- **Sadržaj nečistoća u sirovinama** igra važnu ulogu na emisije, ili mogu da kontaminiraju finalne proizvode.
- Procesi **predtretmana** se ponekad primenjuju u koraku rudarstva (npr. obogaćivanje ruda flotacijom, gravitacijskom separacijom itd.), a zajedno sa samom prirodom rude, može značajno promeniti količinu otpadnog materijala.

Korišćenje vode:

- prenosioc toplote: sredstvo za hlađenje ili grejanje;
- sirovine za napajanje kotlovskih postrojenja;
- komponenta neorganskih supstanci (npr. kristalna voda);
- rastvarač;
- sredstvo za pranje/čišćenje;
- sredstvo za prečišćavanje zagađenog vazduha, itd.

Emisija u vodu:

- soli i neorganska jedinjenja (uključujući i halogene i fosforna jedinjenja),
- metali i teški metali,
- suspendovane materije,
- prisustvo organskog ugljenika nije značajno.



Šema proizvodnje soda proizvoda

(Reference Document on BAT for the Manufacture of Large Volume Inorganic Chemicals - Solids and Others industry, August 2007)

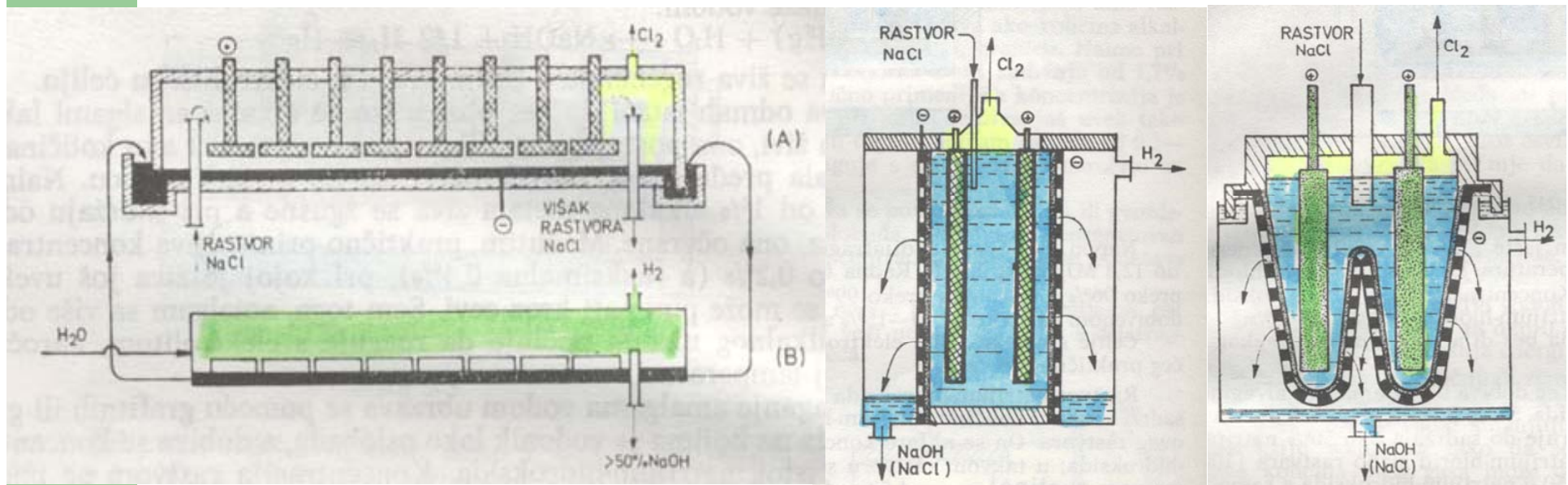
Emisija rastvorenih soli (npr. kalcijum hlorida u proizvodnji sode) može biti važan ekološki problem.

GVE ZA VODE IZ OBJEKATA I POSTROJENJA ZA HLOR-ALKALNU ELEKTROLIZU

- proizvodnja hlora (Cl_2) i NaOH ili KOH elektrolizom rastvora soli
- Kao sirovina se koristi NaCl ili u manjoj meri KCl (za KOH).
- Pri elektrolizi rastvora NaCl, na anodi se dobija **hlor** a na katodi **NaOH i H_2** .
- Potrebno je da se otpadna voda iz jedinice za hlor-alkalnu elektrolizu vraća u proizvodni proces koliko to dozvoljavaju tehnički uslovi.
- Ovaj dodatak se ne odnosi na otpadnu vodu iz sistema za hlađenje ili procesnu vodu, niti vodu iz procesa elektrolitičke obrade soli, natrijum-hlorida ili iz procesa hlor-alkalne elektrolize za proizvodnju alkoholata.

Tipovi elektrolitičkih ćelija koje se upotrebljavaju za proizvodnju natrijum-hidroksida i hlora mogli bi se klasifikovati u tri grupe:

- ćelije sa stabilnim elektrodama i s dijafragmom,
- ćelije sa stabilnim elektrodama bez dijafragme (npr. ćelije s gasnim štitom ili sa zvonom),
- ćelije s pokretnom elektrodom (amalgamacioni postupak).



<i>GVE na mestu ispuštanja u površinske vode^(I)</i>	Jedinica mere	Granična vrednost ^(I)
Hemijska potrošnja kiseonika (HPK)	mgO ₂ /l	50
Toksičnost za ribe (T _f)		2
Sulfidi	mg/l	1
Živa	mg/l	0,05
	g/t	0,3

^(I) 2-časovni uzorak ili slučajan uzorak

<i>GVE pre mešanja sa ostalim otpadnim vodama na nivou pogona hlor-alkalne elektrolize</i>	Jedinica mere	Granična vrednost
Živa	g/t	0,04 ^(I, III)
AOX (adsorbujući organski halogeni) ^(III)	mg/l	3,5 ^(II)

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

^(II) Slučajan uzorak

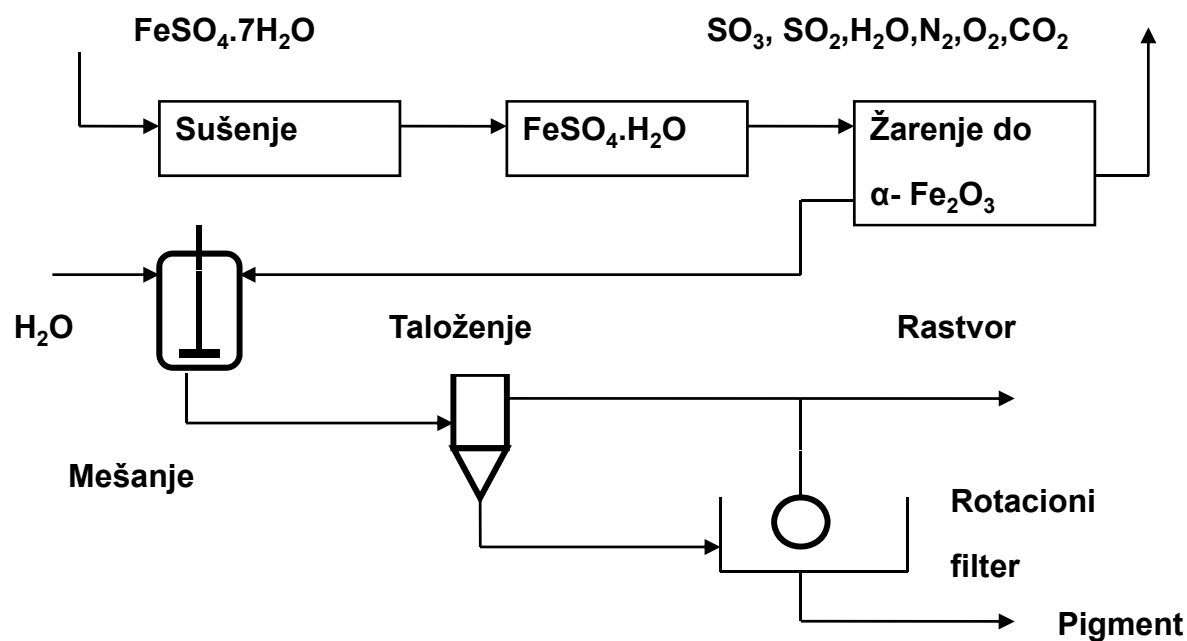
^(III) Zahtev za živu je dat kao specifično opterećenje koje se odnosi na proizvodni kapacitet hlora u toku 24 sata.

Zahtevi za otpadnu vodu na mestu njenog nastanka:

- (1) otpadna voda ne sme da sadrži **živu** ili **azbest** kao sirovine ili pomoćni materijal u proizvodnim procesima;
- (2) otpadna voda ne sme da sadrži više od 25 mg/l **AOX** i 0,2 mg/l **slobodnog hlora** u slučajnom uzorku.

GVE za vode iz objekta i postrojenja za proizvodnju neorganskih boja

Mineralni pigmenti su grupa produkata sa određenom nijansom neke: (i) industrijske boje, (ii) boje za bojenje polimera, (iii) boje za bojenje hartije, (iv) boje za produkte od keramike i stakla (bojenje mase ili površina), i (v) boje za bojenje sapuna i drugih kozmetičkih produkata.



(1) olovni i pigmenti sa cinkom; (2) kadmijumski pigmenti; (3) litoponi, cink-sulfidni pigmenti i precipitovani barijum-sulfat; (4) silikatne ispune; (5) pigmenti koji sadrže gvožđe-oksidi; (6) pigmenti koji sadrže hromne okside i (7) miksirane boje.

Granične vrednosti emisije na mestu ispuštanja u površinske vode ^(I, II)	Jedinica mere	Oblast ^(III)						
		1	2	3	4	5	6	7
Hemijska potrošnja kiseonika (HPK)	mgO ₂ /l	100	150	100	-	-	70	100
Amonijak (kao NH ₄ -N)	kg/t	-	-	-	0,6	4	-	-
Sulfati	mg/l	-	-	-	-	10	-	-
Sulfidi	kg/t	-	-	-	600	1600	1200	-
Gvožđe	mg/l	-	-	20	-	-	20	-
Toksičnost za ribe (T _F)	kg/t	-	-	-	-	0.5	-	-
		2	2	2	2	2	2	2

(III) U slučaju proizvodnje gvožđe-oksidnih pigmenta (oblast 5), zahtevi za sulfat će se primeniti samo na proizvodnju baziranu na metodi precipitacije i Penniman metodi. Za proizvodnju baziranu na anilin metodi, za sulfat će biti primenjen nivo od 40 kg/t. Zahtevi za gvožđe će biti primenjeni samo na gvožđe-oksidne pigmente i tehnički gvožđe-oksidi. Za bistre i visoko-čiste gvožđe-oksidne pigmente, biće primenjena vrednost od 1 kg/t.

Granične vrednosti emisije pre mešanja sa ostalim otpadnim vodama na nivou pogona ^(I)	Jedinca mere	Oblast ^(II, III, IV)					
		1	2	3	5	6	7
Anilin	kg/t	-	-	-	0,5	-	-
Barijum	mg/l	-	-	2	-	-	-
Olovo	kg/t	0,04	-	-	-	-	-
Kadmijum	mg/l	-	-	0,01	-	-	-
	kg/t	-	0,15	-	-	-	-
Ukupni hrom	mg/l	-	-	-	-	-	0,5
	kg/t	0,03	-	-	-	0,02	-
Kobalt	mg/l	-	-	-	-	-	1
Bakar	mg/l	-	-	-	-	-	0,5
Nikl	mg/l	-	-	-	-	-	0,5
Sulfidi	mg/l	-	-	1	-	-	-
Cink	mg/l	2	2	2	-	-	0,5

(I) Vrednosti se odnose na 2-časovni uzorak

(II) U slučaju proizvodnje gvožđe-oksidnih pigmenata (oblast 5), zahtevi za anilin će se primenjivati za proizvodnju baziranu na anilin metodi.

(III) Specifični nivoi opterećenja, koji su specifični u zavisnosti od proizvodnje (kg/t) kod dobijanja kadmijumskih pigmenata, odnosiće se na količinu upotrebljenog kadmijuma.

(IV) Opterećenje kontaminantima je izračunato iz koncentracionih nivoa slučajnog uzorka ili 2-časovnog kompozitnog uzorka i zapreminskog protoka otpadne vode koji odgovara uzorkovanju.

- Da bi se postigle GVE za vode, otpadne vode se **moraju prečišćavati** ili na nivou pogona/aktivnosti ili zajedno na nivou fabrike u zavisnosti od zagađujućih materija.
- **procesne vode i vode od ispiranja**
- **kad god je to moguće voda se recirkuliše u proces**
- otpadne vode sadrže visoke koncentracije soli i suspendovanog čvrstog materijala
- Prvi korak u prečišćavanju otpadnih voda, a ponekad i poslednji je **odvajanje suspendovanih čestica**:
 - *Taloženje čvrstih materija* – gravitacijski (+koagulanti i flokulanti).
 - *Flotacija*.
 - *Filtracija*.

HEMIJSKA POSTROJENJA ZA PROIZVODNJU OSNOVNIH ORGANSKIH HEMIKALIJA

- jednostavni ugljovodonici (linearni ili ciklični, zasićeni ili nezasićeni, nearomatični ili aromatični);
- ugljovodonici koji sadrže kiseonik, kao što su alkohol, aldehidi, ketoni, karboksilne kiseline, estri, acetati, etri, peroksidi, epoksi-dne smole;
- sumporovani ugljovodonici;
- azotni ugljovodonici, kao što su amini, amidi, azotna jedinjenja, azotasta jedinjenja, nitrarna jedinjenja, nitrili, cijanati, izocijanati;
- ugljovodonici koji sadrže fosfor;
- halogenizovani ugljovodonici;
- organo-metalna jedinjenja;
- plastični materijali (polimerna sintetička vlakna ili vlakna na bazi celuloze);
- sintetička guma;
- boje i pigmenti;
- površinski aktivne materije i surfaktanti.

Jedinice procesa u hemijskoj organskoj proizvodnji
oko 35 različitih vrsta hemijskih reakcija (operacija)

Proces	Polazni materijal		Uslovi		Produkti
	reagens	substrat	katalizator	faza	
Oksidacija	Kiseonik (vazduh)	Parafini, oleofini, BTX	Heterogeni	Gas	Kiseline, anhidridi, epoksidi
			Homogeni	Gas-tečnost	
			Bez	Gas-tečnost	
Hlorinacija	Hlor	Oleofini, aromati	Homogeni, bez	Gas-tečnost	Hloro- organska jedinjenja
		Oleofini, parafini			
Hidro- genizacija	H ₂	CO, aldehyd nitrili	Heterogeni	Gas	Alkoholi, amini
Okso- sinteza	H ₂ , CO	Oleofini	Homogeni	Gas-tečnost	Aldehydi i alkoholi
Dehidro- genacija	-	Parafini, oleofini, alkilaromati	Heterogeni	Gas	Oleofini, aromati, aldehydi, ketoni ²⁶
Alkilacija	Oleofini, alkoholi	Aromati	Heterogeni	Gas	Alkilaromati
			Homogeni	Gas-tečnost	

GVE za vode iz postrojenja i pogona za proizvodnju ugljovodonika

- (1) proizvodnja određenih ugljovodonika, primarno olefinskih ugljovodonika, sa 2 do 4 atoma ugljenika, kao i benzena, toluena i ksilena iz produkata mineralnih ulja dobijenih krekovanjem uz dodatak pare;
- (2) proizvodnja čistih ugljovodonika ili određenih smeša ugljovodonika iz produkata mineralnih ulja korišćenjem metoda fizičke separacije;
- (3) konverzija ugljovodonika u druge ugljovodonike korišćenjem hemijskih tehnika hidratacije, dehidratacije, alkilacije, dealkilacije, hidro-dealkilacije, izomerizacije ili disproporcije;
- (4) takođe treba uključiti bilo kakvu precipitovanu vodu koja dolazi u kontakt sa ugljovodonicima u proizvodnom delu postrojenja.

Granične vrednosti emisije na mestu ispuštanja u površinske vode^(I)	Jedinica mere	Granična vrednost ^(II)
Tempertura	°C	30
pH		6,5-9
Suspendovane materije	mg/l	30
Biohemijska potrošnja kiseonika (BPK ₅)	mgO ₂ /l	25
Hemijska potrošnja kiseonika (HPK)	mgO ₂ /l	120 ^(III)
Ukupni ugnjovodonici	mg/l	2
Ukupan fosfor	mg/l	1,5
Ukupni neorganski azot (NH ₄ -N, NO ₃ -N, NO ₂ -N)	mg/l	25 ^(IV)

^(IV) Za ukupan azot, više koncentracije su dozvoljene, ako je omogućena redukcija azotnog opterećenja barem 75% u centralnom postrojenju za tretman otpadnih voda. Redukcija azotnog opterećenja odnosi se na odnos između azotnog opterećenja u efluentu iz separatora ulja koji je gravitacionog tipa i efluenta iz biološkog postrojenja za tretman otpadnih voda tokom reprezentativnog perioda vremena koje ne prelazi 24 časa. Ukupan vezani azot (organski i neorganski) se koristi kao osnova za računanje opterećenja.

Granične vrednosti emisije pre mešanja sa ostalim otpadnim vodama na nivou pogona	Jedinica mera	Granična vrednost ^(I)
AOX (adsorbujući organski halogeni)	mg/l	0,15 ^(II)
Fenolni indeks	mg/l	0,15
BTEX (benzen, toluen, etilbenzen i ksilen)	mg/l	0,05
Supor iz sulfida i merkaptana	mg/l	0,6

(I) Vrednosti se odnose na 2-časovni uzorak

(II) Otpadne vode iz proizvodnje etilbenzena i kumena mogu da sadrže i veće koncentracije AOX, ali taj sadržaj ne sme da bude veći od 1 mg/l AOX u slučajnom uzorku

GVE za vode iz objekata i postrojenja za proizvodnju hemijskih vlakana, filmova i poroznih obloga

Za vode koje vode poreklo prvenstveno iz jednog ili više proizvođačkih sektora (pogona), obuhvatajući ujedinjene preliminarne faze proizvodnje:

- (1) viskozna kontinualna vlakna;
- (2) veštačka creva za kobasice i suđeraste krpe zasnovane na viskozi;
- (3) celofan;
- (4) celulozno-acetatna vlakna.

Otpadna voda se može ispustiti u površinske vode ukoliko njeno opterećenje bude nisko i to primenom sledećeg:

- tehnike uštede vode tokom procesa pranja i purifikacije, kao što su protivstrujno pranje i recirkulacija;
- kondezacija izduvnih para kroz indirektno hlađenje ili preko rashladnih tornjeva;
- upotreba otpadne vode – tehnike po izboru za stvaranje vakuuma;
- redukcija gubitaka iz mašine za pređenje;
- reprocesiranje i recirkulacija viška lužine;
- povraćaj i ponovna upotreba sirćetne kiseline i acetona u proizvodnju celulozno-acetatnih vlakana;
- upotreba celuloze koja sadrži organski vezane halogene, merena kao AOX, ne sme da prekorači vrednost od 150 grama po toni celuloze;
- upotreba izbeljivača koji ne sadrže hlor ili proizvode koji oslobađaju hlor;
- upotreba proizvoda koji dostižu eliminaciju rastvorenog organskog ugljenika od 80% nakon sedam dana ili retencija, reciklaža, separaciono odlaganje ili primena nekorišćenih proizvoda na vlakna ili filmove.

<i>GVE na mestu ispuštanja u površinske vode^(I, II)</i>	Jed.mere	Oblast			
		1	2	3	4
BPK ₅	mgO ₂ /l	25	25	25	25
HPK ^(III)	kgO ₂ /t	20	20	50	2
Ukupni azot	mg/l	10	50	10	10
Ukupni fosfor	mg/l	2	2	2	2
Sulfidi	mg/l	0,3	0,3	0,3	-
Toksičnost za ribe (T _F)		2	2	2	2

*Oblasti: (1) viskozna kontinualna vlakna;
(2) veštačka creva za kobasice i sunderaste krpe zasnovane na viskozi;
(3) celofan;
(4) celulozno-acetatna vlakna*

(I) Vrednosti se odnose na 2-časovni uzorak

(II) Ne odnosi se na otpadnu vodu iz indirektnih sistema za hlađenje i procesne vode iz postrojenja.

(III) Produkcija specifičnog opterećenja za HPK (kgO₂/t) se odnosi na proizvodni kapacitet odgovarajućih ciljanih produkata (od 1-4).

Opterećenje se određuje iz koncentracije HPK za slučajni i 2-časovni kompozitni uzorak i zapreminskog opterećenja otpadne vode.

<i>GVE pre mešanja sa ostalim otpadnim vodama na nivou pogona^(I, IV)</i>	Jedinica mere	Oblast			
		1	2	3	4
Cink ^(III)	mg/l	1	-	-	-
Bakar	g/t	-	-	-	7
AOX (adsorbujući organski halogeni) ^(II)	g/t	40	30	30	8

(I) Vrednosti se odnose na 2-časovni uzorak

(II) Slučajan uzorak

(III) Za otpadne vode iz pranja i purifikacije, specifično opterećenje za cink od 8 kg/t za slučajni ili 2-časovni kompozitni uzorak se primenjuje u slučaju proizvodnje viskoznih kontinualnih vlakana.

(IV) Produkcija specifičnog opterećenja (g/t, kg/t) se odnosi na proizvodni kapacitet odgovarajućih ciljnih produkata (od 1-4). Opterećenje je određeno iz koncentracije za slučajni i 2-časovni kompozitni uzorak, u slučaju AOX za slučajni uzorak, i zapreminskog opterećenja otpadne vode.

Zahtevi za otpadnu vodu na mestu njenog nastanka.

Otpadna voda iz procesa odmašćivanja i prskanja može jedino sadržati organske kompleksirajuće agense kojim se postiže 80% degradacije rastvorenog organskog ugljenika nakon 28 dana.

<i>GVE pre mešanja sa ostalim otpadnim vodama na nivou pogona</i>	Jedinica mera	Granična vrednost ^(I)
Cink	mg/l	2
Olovo	mg/l	0,5
AOX (adsorbujući organski halogeni) ^(II)	mg/l	1

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

^(II) Za AOX se primenjuju vrednosti koje se odnose na slučajan uzorak.

GVE ZA VODE IZ OBJEKTA I POSTROJENJA ZA PROIZVODNJU ORGANSKIH HEMIJSKIH PROIZVODA

- (1) osnovnih organskih materijala;
- (2) osnovnih sirovina za plastične mase;
- (3) hemijskih proizvoda koji se koriste u poljoprivredi;
- (4) premaza za boje;
- (5) osnovnih materijala u farmaceutskoj industriji;
- (6) proizvoda za farmaceutsku prodaju;
- (7) sredstava za čišćenje; i
- (8) proizvoda za negu tela.

- proizvodnja supstanci upotrebom **hemijskih, biohemijskih ili fizičkih tehnika**, uključujući i odgovarajuće tehnologije za pripremu, međutretman i završni tretman i naknadnu obradu proizvoda.
- neće se primenjivati za ispuštanje otpadnih voda **manje od 10 m³/dan**
- *ne odnosi se na preradu nafte, odnosno na proizvodnju ugljovodonika i na otpadne vode koje nastaju pri uobličavanju materijala, pripreme mešanjem, rastvaranjem ili pretakanjem*

- Otpadne vode se mogu ispuštati samo u slučaju, **ako se nivo opterećenja zagađujućih materija drži na tako niskom nivou**, što se utvrđuje na osnovu ispitivanja **na mestu nastajanja otpadnih voda** u zavisnosti od uslova i specifičnosti organske industrije, koji se postižu putem jedne od sledećih radnji ili njihovom kombinacijom:
 - primenom postupaka štednje vode i materijala;
 - višestrukog korišćenja i vraćanja u proces (recirkulacija), na primer u procesima pranja i prečišćavanja;
 - uvođenjem indirektnog hlađenja;
 - upotreba tehnike bez stvaranja otpadne vode za generisanje vakuuma i za prečišćavanje zagađenog vazduha;
 - prema postojećim mogućnostima, primenom sirovina i pomoćnih materijala koji sadrže malo zagađujućih materija;
 - zadržavanje ili regeneracija supstanci putem prerade osnovnog rastvora ili putem optimizacije tehnike.

Zahtevi za kvalitet otpadne vode pre ispuštanja u površinske vode (na mestima ispuštanja otpadne vode u vodno telo).

- Vrednosti za **HPK, 150 mg O₂/l** kod pojedinačnog uzorka ili na osnovu 2-časovnog uzorka. U dozvoli može biti dozvoljena i veća vrednost, **maksimalno 300 mg O₂/l**, u slučaju da je efekat smanjenja HPK najmanje **85%**.
- **Ukupni neorganski azot** (amonijačni, nitritni i nitratni) **50 mg/l** u određenom slučajnom uzorku ili 2-časovnom kompozitnom uzorku. Dozvoljena je i veća vrednost, **maksimalno 75 mg/l** ako je efekat smanjenja **75%** računato u odnosu na ukupan (organski i neorganski) azot, ako je temperatura vode koja se ispušta iz biološkog postrojenja 12⁰C.
- **Ukupan fosfor 2 mg/l** u reprezentativnom slučajnom uzorku (trenutni) ili 2-časovnom kompozitnom uzorku.
- **Toksičnost** (zahtevi se odnose na reprezentativne slučajne uzorke (trenutni) ili 2-časovni kompozit): (a) toksičnost za ribe, T_F=2; (b) toksičnost za dafnije, T_D=8; i (c) toksičnost za alge, T_A=16

Granične vrednosti emisije za odpadne vode pre mešanja sa drugim odpadnim vodama.

AOX u pojedinačnom uzorku ili 2-časovnom srednjem uzorku

<i>Vrsta proizvodnje</i>	<i>Granična vrednost⁽¹⁾</i>
otpadna voda iz proizvodnje epihlorhidrina, propilen-oksida i butilen-oksida	3 g/t
otpadna voda iz dvostepene proizvodnje acetaldehida	80 g/t
otpadna voda iz jednostepene proizvodnje acetaldehida	30 mg/l
otpadne vode iz proizvodnje AOX-značajnih organskih obojivača i aromatičnih međuprodukata, gde se dominantno upotrebljavaju u proizvodnji organskih obojivača	8 mg/l
otpadna voda iz proizvodnje AOX-značajnih aktivnih farmaceutskih sastojaka, sastojaka za zaštitu bilja i priprema intermedijera	8 mg/l
otpadna voda iz proizvodnje C1 hlorovanih ugljovodonika na hlorovanje metana i esterifikaciju metanola, i od ugljen-tetrahlorida i perhloretana u cilju perhlorinacije	10 mg/l
otpadna voda iz proizvodnje 1,2-dihloretana uključujući dalju preradu do vinil-hlorida	2 mg/l
otpadna voda iz proizvodnje polivinil-hlorida (PVC)	5 g/t

⁽¹⁾ Nivo opterećenja se odnosi na kapacitet ciljnih organskih produkata

Druge supstance

Parametri	Jedinica mera	Granična vrednost ^(I, II)	
		I	II
Živa	mg/l	0,05	0,001
Kadmijum	mg/l	0,2	0,005
Bakar	mg/l	0,5	0,1
Nikal	mg/l	0,5	0,05
Olovo	mg/l	0,5	0,05
Ukupan hrom	mg/l	0,5	0,05
Cink	mg/l	2	0,2
Kalaj	mg/l	2	0,2

- (I) Reprezentativan slučajni uzorak ili 2-časovni kompozitni uzorak
- (II) Zahtevi iz kolone I se odnose na otpadne vode iz proizvodnje, unapređenog procesa i primene tih supstanci.
- Zahtevi iz kolone II ne potiču originalno iz proizvodnje, unapređenog procesa ili primene tih supstanci, ali je voda zagađena tim supstancama ispod nivoa koncentracija na listi I.

Zahtevi za otpadnu vodu na mestu nastanka:

Za **hrom VI**, primeniće se koncentracija od **0,1 mg/l** u slučajnom uzorku.

Za **volatilne organske halogene**, primeniće se koncentracija od **10 mg/l** u slučajnom uzorku. Ovaj zahtev će se smatrati ispunjenim, pod uslovom da je postignut pre ulaska u kanalizacioni sistem bez prethodnog rizika od curenja i gubitaka odnosno razblaženja otpadne vode.

GVE ZA VODE IZ OBJEKATA I POSTROJENJA ZA PROIZVODNJU KAUČUKA, LATEKSA I GUME

(1) proizvodnja čvrstog kaučuka:

a-mešavine kaučuka, slepe probe i rastvora kaučuka;

b-izdvojeni delovi;

v-gumeni i metalno-gumeni delovi u alatima za presovanje;

g-gumene tkanine i drugi unapređeni materijali;

d-automobilske gume);

(2) proizvodnja lateksa

○ **Opterećenje otpadnih voda će biti nisko, ukoliko su zadovoljene vrednosti sledećih merenja:**

- (i) upotreba tehnika uštede vode prilikom direktnog hlađenja mešavina kaučuka, uključujući pogodne aplikacije vodenih agenasa za razdvajanje;
- (ii) upotreba otpadne vode za čišćenje unutrašnjih miksera (mlinova);
- (iii) upotreba otpadne vode za čišćenje i pranje gumenih delova;
- (iv) redukcija kontaminacije otpadne vode kroz mehaniku separaciju soli za adheziju nakon vulkanizacije;
- (v) višestruka upotreba vode za ispiranje za čišćenje kalupa i vretena;
- (vi) upotreba otpadne vode u tretmanu otpadnog vazduha u zonama nastajanja rastvora kaučuka, gumenih i drugih unapređenih tkanina;
- (vii) upotreba tretirane otpadne vode za čišćenje podova;
- (viii) izbegavanje upotrebe visokomolekularnih, vodorastvorljivih agenasa za razdvajanje (poliglikoli) kojima se ne postiže eliminicija rastvorenog ugljenika za 80% nakon 7 dana.

<i>Granične vrednosti emisije na mestu ispuštanja u površinske vode^(II)</i>	Jedinica mere	Granična vrednost ^(I)
Tempertura	°C	30
pH		6,5-9,0
Suspendovane materije	mg/l	30
Biohemijska potrošnja kiseonika (BPK ₅)	mg O ₂ /l	25
Hemijska potrošnja kiseonika (HPK)	mg O ₂ /l	150
Ukupni fosfor	mg/l	2
Ukupni neroganski azot (NH ₄ -N, NO ₃ -N, NO ₂ -N)	mg/l	20 ^(III)
Toksičnost za ribe (T _F)		2

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

^(II) Ne odnosi se na indirektni rashladni sistem, na one od tretmana metalnih delova pre njihovog spajanja sa gumom.

^(III) Za otpadnu vodu iz procesa vulkanizacije, primenjuje se koncentracioni nivo nitritnog azota od 3 mg/l.

GVE ZA VODE IZ OBJEKATA I POSTROJENJA ZA PROIZVODNJU PREMAZNIH MATERIJALA I GLAZURA

- vodene disperzije boje,
- sintetičke prevlake i premazi,
- voda koje potiču od premaznih materijala, glazura i premaznih materijala na bazi rastvarača, zajedno sa pomoćnim dodatnim postrojenjem

Granične vrednosti emisije na mestu ispuštanja u površinske vode^(II)	Jedinica mere	Granična vrednost ^(I)
Tempertura	°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	120 ^(III)
Toksičnost za ribe (T _F)		2

(I) Vrednosti se odnose na 2-časovni uzorak

(II) **Ne primenjuje** se na otpadne vode koje potiču od proizvodnje pigmenata za organske boje i neorganskih pigmenata, vode iz indirektnog rashladnog sistema i postrojenja za tretman procesnih voda.

(III) U slučaju otpadne vode čiji HPK na mestu nastajanja premašuje 50 g/l, HPK se mora smanjiti na 500 mg O₂/l

GVE pre mešanja sa ostalim otpadnim vodama na nivou pogona⁽¹⁾

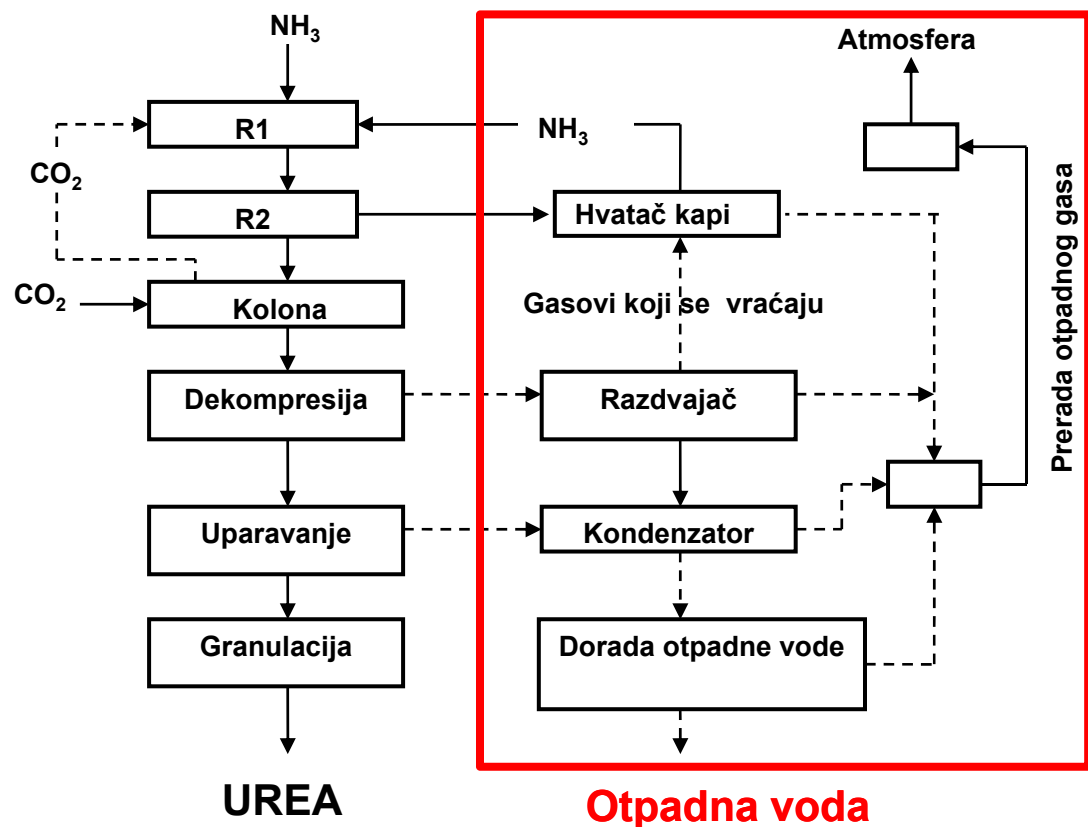
Parametri	Jedinica mera	Tečne disperzije boje, sintetički smolama umre-žen gips, vodorastvorni premazni materijali	Sudovi čišćeni sa hidrokسيدima natrijuma iz proizvodnje premaznog materijala baziranog na rastvaračima
Barijum	mg/l	2	2
Olovo	mg/l	0,5	0,5
Hrom VI	mg/l	0,1	0,1
Ukupni hrom	mg/l	0,5	0,5
Kobalt	mg/l	1	1
Bakar	mg/l	0,5	0,5
Nikl	mg/l	0,5	0,5
Cink	mg/l	2	2
Kalaj	mg/l	-	1
AOX	mg/l	1	1
VOC	mg/l	0,1	-

⁽¹⁾ Vrednosti se odnose na 2-časovni uzorak

AOX-adsorbujući organski halogen, VOC (volatilna organska jedinjenja)

- generisanje **vakuuma** - primena tehnologija koje ne produkuju otpadne vode.
- Otpadna voda ne sme da sadrži **jedinjenja žive ili organo-kalajna jedinjenja** koja potiču od konzervanasa i mikrobicidnih aditiva. **Dokaz - prikazivanjem informacija o proizvodnji**, pokazujući da ulazni materijali i pomoćni materijali koji se koriste za konzervisanje i mikrobicidno podešavanje ne sadrže ova jedinjenja.
- *Otpadna voda iz proizvodnje premaznih materijala na bazi rastvarača sa pomoćnim postojenjima, dobijena kvenčovanjem destilata od regenerisanja rastvarača, ne sme se ispuštati.*
- **GVE za AOX i VOC** (suma trihloretena, perhlor-etana, 1,1,1-trihloretena, dihlormetana – izračunato kao hlor) se odnose na slučajne uzorke. **Dokaz - da se halogenovani ugljovodonic**ne koriste u proizvodnji niti za čišćenje.

PROIZVODNJA VEŠTAČKIH ĐUBRIVA



Zagađenje voda (fosforna i azotna jedinjenja – eutrofizacija):

- reaktanti iz proizvodnog procesa,
- prečišćavanje otpadnih gasova,
- kvarovi iz polu-zatvorenih sistema za hlađenje,
- čišćenje i održavanje opreme,
- kontaminirana kišnica.

GVE za vode iz postrojenja i pogona za proizvodnju veštačkih đubriva, izuzev kalijumovih đubriva

Granične vrednosti ^(I) emisije na mestu ispuštanja u površinske vode ^(II, III)	Jedinica mere ^(V)	OV koje sadrže N iz proizvodnje kompleksnih veštačkih đubriva	OV koje sadrže N iz proizvodnje jednokomponentnih N-đubriva	OV koje potiču iz proizvodnje P- đubriva koja sadrže fosforu kiselinu
Tempertura	°C	30	30	30
pH		6,5-9,0	6,5-9,0	6,5-9,0
Suspendovane materije nakon 10 minuta ^(IV)	mg/l	0,7	0,3	0,7
HPK	kg O ₂ /t	3	2	3
Ukupni sadržaj Cd, u slučaju da je Cd na tonu sirovog fofora:				
• 50 g	g/t	0,5	-	0,5
• 50-100 g	g/t	1	-	1
Amonijačni azot (NH ₄ -N)	kg/t	14	3	-
Nitratni azot (NO ₃ -N)	kg/t	14	3	-
Fosfor iz fosfata (PO ₄ -P)	kg/t	3	-	3
Fluoridi	kg/t	3,5	-	3

^(V) Vrednosti specifičnog opterećenja proizvoda se odnosi na 2-časovni kompozitni uzorak koji je dat u dozvoli. Opterećenje za kadmijum, fosfor i fluoride daju se preračunavanjem P₂O₅ u fosfate, opterećenje azotom se računa na osnovu sadržaja amonijačnog i nitratnog jedinjenja u svakom jedinjenju.

HVALA NA PAŽNJI!!!

