



INDUSTRIJSKI AKCIDENTI, IZVORI ZAGAĐENJA VODA

dr Milena Bečelić

Prirodno-matematički fakultet Novi Sad,

Departman za hemiju



WW 2008

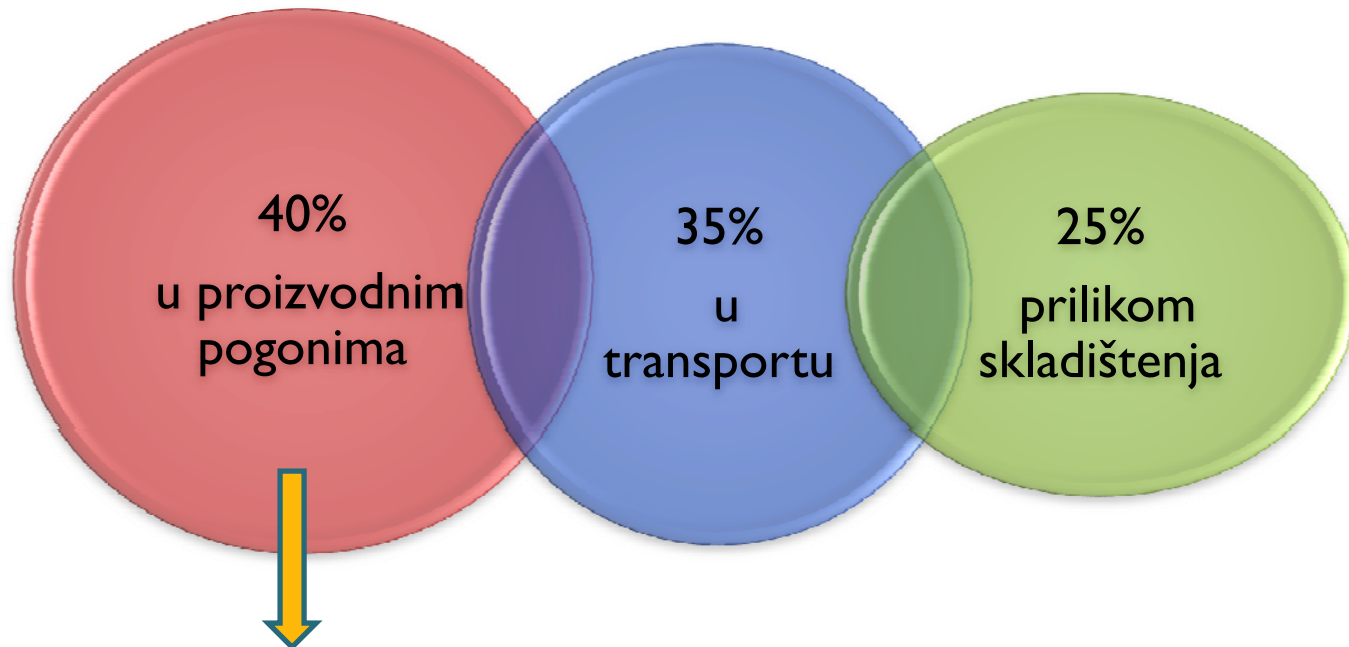


- **Akcident:** neočekivana pojava sa neželjenim posledicama
- **Hemijski akcident:** nenameravan i neočekivan događaj (udes) u kome dolazi do oslobađanja hemijskih materija, a koji se dešava iznenada i predstavlja opasnost po ljude, materijalna dobra ili životnu sredinu
- **Hazard:** svaka situacija ili karakteristika sistema, uređaja ili procesa sa potencijalom da prouzrokuje štetu po živi svet i životnu sredinu



STATISTIKA POJAVE AKCIDENTA

Međunarodna organizacija za rad



6 000 ljudi/dan ili 2,2 miliona ljudi/god umire usled akcidenta na radnom mestu ili kao ishod posledica profesionalnih bolesti.
Od ovog broja, registrovano je oko 350 000 smrtnih ishoda usled pojave akcidenta na radnom mestu
NAJVAŽNIJI UZROK: ljudska greška, tj. nedovoljno poznavanje uloge i obaveza od strane operatera
PORED TOGA: mehanički nedostaci, promene u procesu i greške u dizajnu ali i nepoznati ili skup više uzročnika.



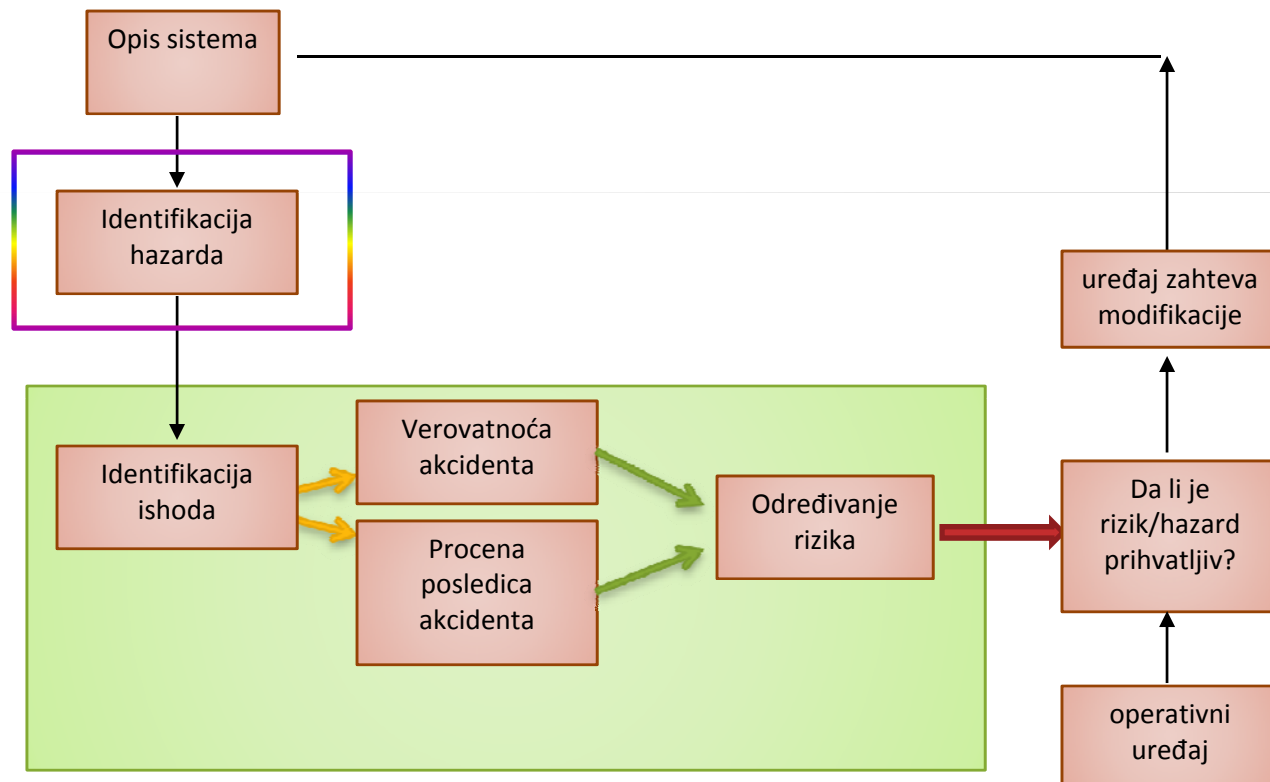


RIZIK OD POJAVE AKCIDENTA

- **Rizik:** verovatnoća nastanka određenog štetnog efekta za ljude, materijalna dobra ili za životnu sredinu u određenom vremenu kao posledica realizacije neke opasne aktivnosti ili situacije, odnosno nastanka akcidenta
- **Prihvatljiv rizik:** akcident sa visokom verovatnoćom da će se pojaviti, ali sa zanemarljivim posledicama
- **Kvalitativno rangiranje** u kategorije: visok, srednji i nizak.
- **Kvantitativno rangiranje** rizika se zasniva na godišnjem broju nesreća na milion individua ili primenom koncepta (najčešće u industrijama) kojim se određuje broj fatalnih ishoda u toku životnog veka 1000 radnika



PROCENA RIZIKA NA PRIMERU HEMIJSKIH POSTROJENJA





METODE IDENTIFIKACIJE HAZARDA

- procesne kontrolne liste,
- studije hazarda i pogodnosti korišćenja,
- analiza „šta ako“,
- «stablo grešaka»,
- «stablo pojava»,
- tzv. brzo rangiranje,
- procena rizika,
- petrijeve mreže,
- modeli efekata, itd



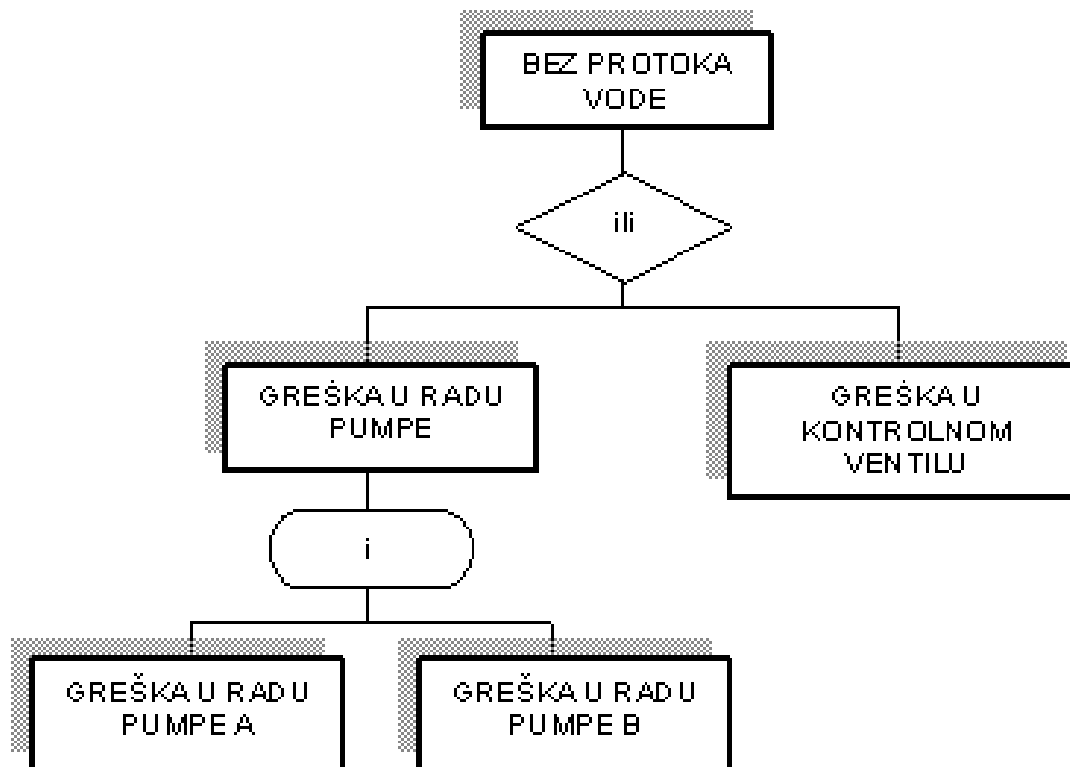


PROCESNE KONTROLNE LISTE

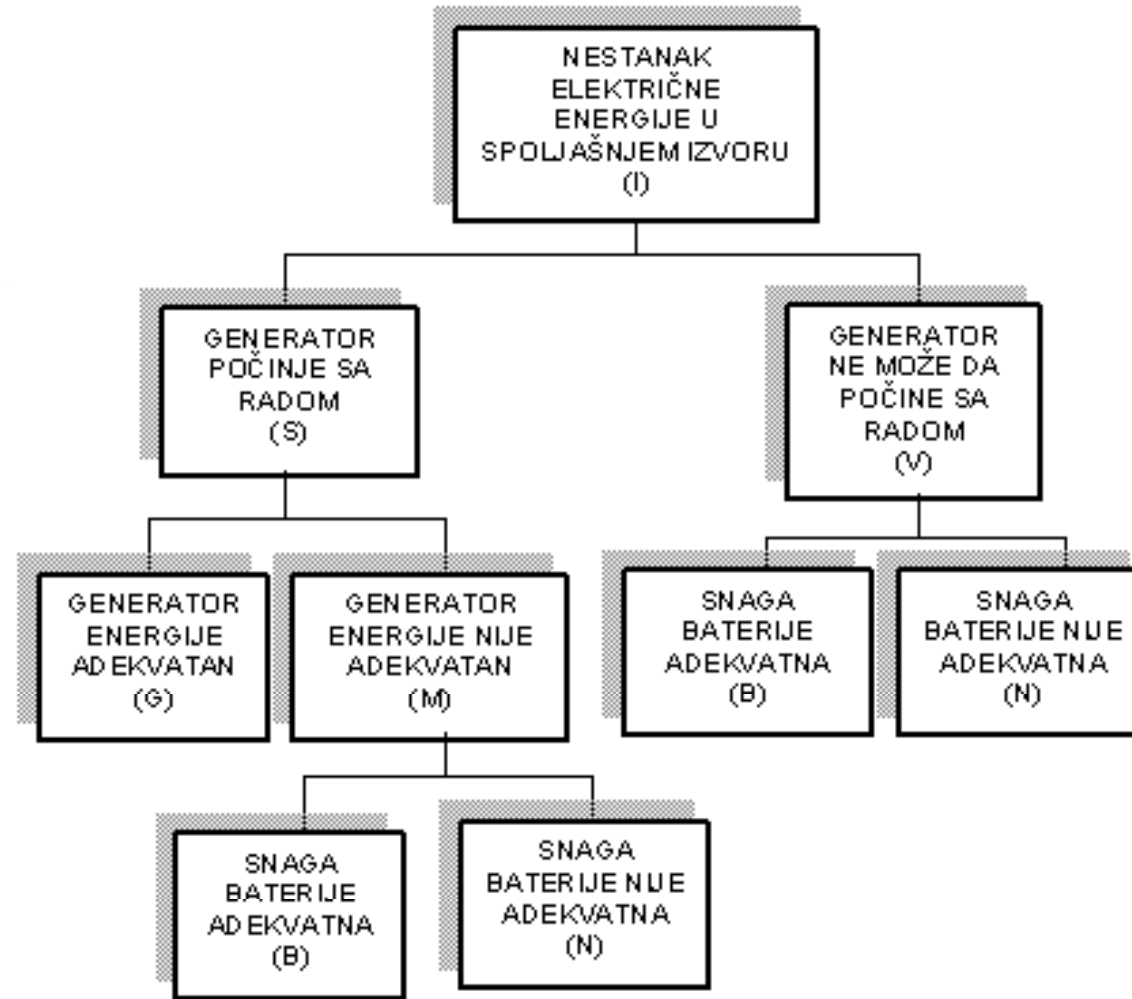
- da li je oprema napravljena sa faktorom bezbednosti?
- da li oprema u prostornom smislu omogućava laku operativnost?
- u kojoj meri je toksičan materijal koji se koristi u procesu i da li postoji adekvatna ventilacija?
- da li bilo koja vrsta materijala prouzrokuje koroziju cevovoda-reaktora-sistema?
- koje mere predostrožnosti su neophodne za zapaljiv materijal?
- da li postoji alternativni izlaz u slučaju požara?
- koja vrsta hazarda je moguća ukoliko dođe do promena na bilo kom delu opreme?
- koja osoba se prva kontaktira ukoliko dođe do akcidenta?



METODA “STABLO GREŠAKA”



METODA “STABLO POJAVA”





POSLEDICE AKCIDENTA

Klasifikacija: **kvalitativna** (stepen jačine) i **kvantitativna**

Prema stepenu jačine

NISKE

ukazuje da je hazard blizu zanemarljivog i negativne posledice po ljude i životnu sredinu se određuju tek nakon produženog vremenskog perioda

SREDNJE

akcident ozbiljan, ali ne i katastrofalan, toksičnost oslobođenih hemikalija velika ili koncentracija manje toksičnih hemikalija dovoljno velika da prouzrokuje povredu ili smrt ljudi i štetu po životnu sredinu dok se ne preduzmu hitne akcije

VISOKE

katastrofalan akcident ili koncentracija i toksičnost hazarda dovoljno velika da prouzrokuje povredu i smrt velikog broja ljudi i dugoročnu štetu po životnu sredinu



FAKTORI KOJI UTIČU NA PERZISTENCIJU I BRZINU TRANSPORTA U ŽIVOTNOJ SREDINI-PREDVIĐANJE POSLEDICA

Osnovne grupe hemijskih jedinjenja koje mogu dospeti u akvatičnu sredinu akcidentom na osnovu njihovih fizičkih, hemijskih i toksikoloških karakteristika

- Organske/neorganske
- Kisele/alkalne
- Volatilne/nevolatilne
- Gušće/ređe od vode
- Nivo ekotoksičnosti
- Nivo perzistencije u životnoj sredini

Važni faktori koji utiču na perzistenciju i brzinu transporta u životnoj sredini

- Fizičke i hemijske osobine hemikalija,
- Karakteristika ekosistema,
- Meteorološki uslovi tokom i nakon oslobađanja izazvanog akcidentom,
- Topografija zemljišta





KORISNI PODACI U PREDVIĐANJU POSLEDICA OSLOBAĐANJA HEMIKA LIJA U ŽIVOTNU SREDINU

- Rastvorljivost u vodi
- Hidroliza
- Fotoliza
- Napon pare
- Adsorpcija na organskoj materiji
- Koeficijent raspodele oktanol-voda
- *Risk-phrase* broj



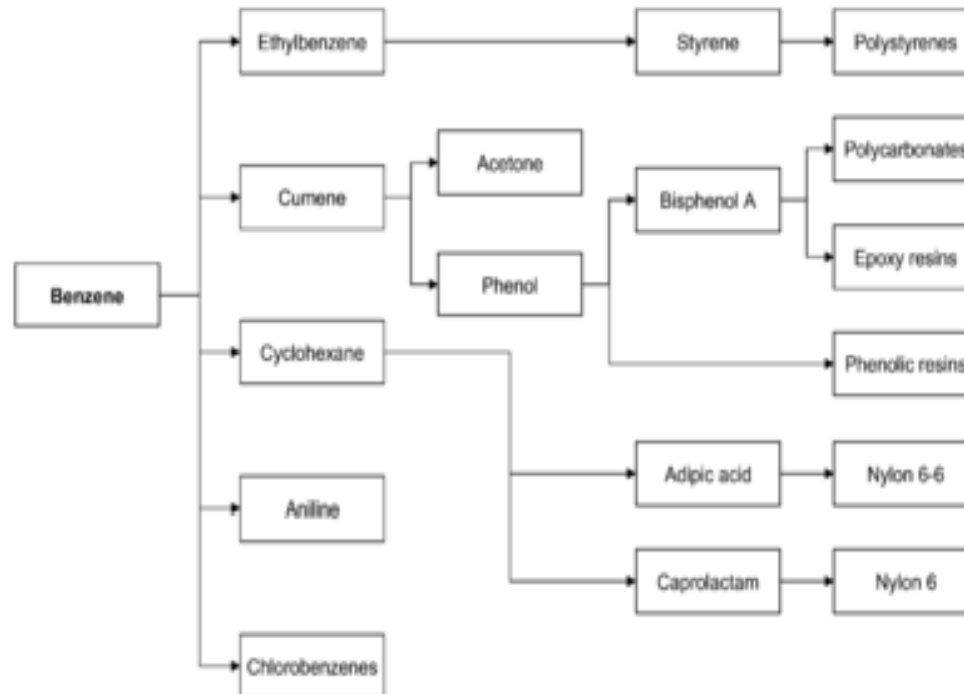


PRIMER, BENZEN

- Industrije u kojima se koristi benzen u proizvodnji: industrije kaučuka i gume, rafinerije nafte i ulja, hemijska industrija-industrije goriva, industrija obuće, itd.
- U Americi i Evropi, 50% benzena se koristi u proizvodnji etilbenzena-stirena, 20% u proizvodnji izopropilbenzola i oko 15% u proizvodnji cikloheksana (eventualno najlona)

Intermedijer, najčešći derivati:
stiren (proizvodnja polimera i
plastike); fenol (za smole i
lepila); cikloheksan (proizvodnja
najlona).

U manjoj količini za proizvodnju:
određene vrste gume; boja;
deterdženata; droga; eksploziva;
pesticida...





OSOBINE

Rastvorljivost (25°C): 1,78 mg/l

CAS No 71-43-2

Bioakumulacija: 135

Adsorpcija: 83

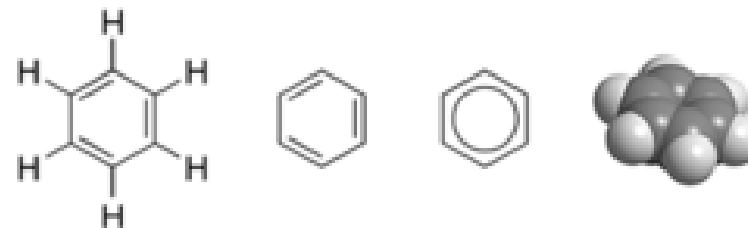
Napon pare (25°C): $1,3 \times 10^4$ Pa

Benzen ima veliku rastvorljivost u vodi što utiče na njegovu mobilnost u akvatičnoj sredini.

Ima velik napon pare i brzo isparava nakon ispuštanja.

Bioakumulacija i adsorpcija je neizvesna.

Poznat je kancerogen.



Akcident: 13. novembar 2005, eksplozija u jednoj od fabrika Kineske Nacionalne Petrohemijske Korporacije u gradu *Jilin*. Izlivanje benzena u reku *Songhua*, izvorište za vodosnabdevanje grada *Harbin* sa 9 miliona stanovnika

PRIMER, HEKSAHLOORO-BENZEN

Rastvorljivost (25°C): 0,035 mg/l

CAS No: 118-74-1

Bioakumulacija: 168,000

Adsorpcija: 3,900

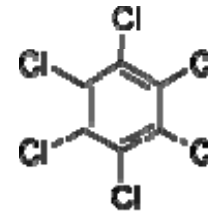
Napon pare (25°C): 0,0023 Pa

Organohlorni pesticid, poznat po bioakumulaciji i perzistenciji.

Snažno se vezuje za organsku materiju.

Nizak napon pare i samim tim slaba volatilizacija.

Prema Stokholmskoj Konvenciji, svrstan u grupu POPs (dugotrajne organske zagađujuće supstance) i zajedno sa polihlorovanim bifenilima- PCBs, nalazi se u grupi koja predstavlja industrijske hemikalije.





UN-ECE POPs Lista

Pesticidi i insekticidi	Nusprodukti različitih industrijskih procesa	Hemikalije
Hexachlorobenzene	PAHs	PCBs
Toxaphene	Dioxins	Hexabromobiphenyl
Chlordane	Furans	
Aldrin		
DDT		
Mirex		
Dieldrin		
Endrin		
Lindane/HCH		
Chlordecone		
Heptachlor		





Ostala organska jedinjenja sklona bioakumulaciji

- Organska jedinjenja kalaja
- Organska jedinjenja olova
- Organska jedinjenja žive
- Ftalati
- Nonilfenol..





Oslo i Paris Konvencija (OSPARCOM)

Metali:

- Arsen
- Kadmijum
- Hrom
- Bakar
- Olovo
- Živa
- Cink
- Nikl





PRIMER RAZLIČITOG EFEKTA IZMEĐU GRUPA POLUTANATA

- Dve grupe hemikalija koje se u velikoj meri koriste u industrijama i za koje postoji velika mogućnost da akcidentom dospeju u životnu sredinu:
- **Hlorovani alifatični rastvarači** (trigloretilen, tetrahloretilen, hloroform, dihloretan..). Ukoliko dođe do izlivanja (volatilna, veće gustine od vode, ne mnogo rastvorljivi) na zemljište postoji mogućnost njihovog transporta kroz zemljište i prodora u podzemne vode
- **Visoko hlorovani aromati** (dioksini, polihlorovani derivati benzena, PCBs). Sa malim naponom pare, hidrofobni, dobro se vezuju za organsku materiju, perzistentni, pa je njihovo prodiranje do podzemnih voda kroz zemljište spor proces





KOLIKA JE POSTOJANOST HEMIKALIJE U ŽIVOTNOJ SREDINI?

Zависи koliko brzo će doći do njihove degradacije i načina njihovog transporta u životnu sredinu.

- Degradacioni procesi: hidroliza, fotoliza, biodegradacija, metabolizam
- Ostali procesi koji su u vezi sa degradacionim: sorpcija, biomagnifikacija
- Proces koji se odvijaju pojedinačno ili u kombinaciji: depozicija, volatilizacija, izluživanje, usvajanje..





INDIKATORI HAZARDA I INDEKS ŠTETE PO ŽIVOTNU SREDINU

Jednostavan model određivanja indeksa hazarda po
akvatičnu sredinu:

Hazard index = količina hemikalije + sudbina u životnoj
sredini + toksičnost

sudbina u životnoj sredini = rastvorljivost u mastima ili
volatilizacija + biokoncentracija + sorpcija + degradacija





Parametar i količina	Rangiranje
Količina (t) 10 6 3 1	Q >1000 >100 do <1000 >1 do <100 <1
Isparljivost (log H) < -3 >-3 do <-1 >-1 do <1 >-1 do <3 >3	V 5 4 3 2 1
Log faktor biokoncentracije >2 >1 do <2 <1	BC 2 1 0
Sorpcija (log Kw) >2 >1 do <2 <1	SO 2 1 0
Biodegradacija Manje od 70% hemikalije degradira se za 28 dana ili je BPK/HPK > 0,5 Više od 70% hemikalije degradira se za 28 dana ili je BPK/HPK < 0,5	BD 1 0
Toksičnost Veoma toksično Toksično Štetno Nizak rizik od toksičnosti	T 10 6 3 1



Hazard index može da varira od min 3 (1+1+1) do max 30 (10+10+10)



INDEKS ŠTETE PO AKVATIČNU SREDINU

Jednostavan model određivanja indeksa štete po životnu sredinu:

Index štete po životnu sredinu = veličina efekta po ekosistem/ značajna veličina) x
(veličina ekosistema pod uticajem/značajna veličina) x
(vreme za koje je ekosistem pod
uticajem/značajno vreme)

Parametar	Veličina
Značajna veličina životne sredine pod uticajem Reka Zaliv Jezero	10 km 6 ha 3ha
Vreme potrebno za vraćanje u prvobitno stanje Moguća konstantna šteta 5 do 20 godina 1 do 5 godina Nekoliko nedelja do 1 godina Dani	50 godina 20 godina 5 godina 1 godina 0.1 godina





Različiti receptori (Voda)

Medijum:

Voda

Receptor:

Različiti, ukoliko su definisani

Definicija receptora:

Podzemna voda

Voda za piće

Voda za gajenje riba

Voda za rekreaciju

Prag:

Standardi koji su u vezi sa kontinualnom emisijom u koji su sadržani u Evropskim legislativama ne primenjuju se u cilju definisanja glavnih akcidenata. Specifičan nivo prevazilaženja datih standarda razmatra se u post-akcidentnoj remedijaciji i vraćanju u prvobitno stanje.

Objašnjenje

Direktiva o podzemnim vodama (80/68/EEC)

Direktiva o vodi za piće (80/778/EEC)

Direktiva o površinskoj vodi namenjenoj vodosnabdevanju (75/440/EEC)

Direktiva o ispuštanju opasnih supstanci (76/464/EEC)

Direktive o kvalitetu vode namenjene gajenju riba (78/659/EEC) i školjki (79/923/EEC)

Direktiva o vodi za rekreaciju (76/160/EEC)

Direktiva o integrisanoj prevenciji i kontroli zagađenja životne sredine (96/61/EC)

Okvirna Direktiva o vodama





Slatkovodna staništa i staništa zaliva (Voda)

Medijum:

Voda

Receptor:

Slatkovodna staništa i staništa zaliva

Definicija receptora:

Reke, kanali, tokovi vode, rezervoari, jezera, manja jezera, zalivi

Prag:

Efekti na značajan deo receptora pri čemu se detektuje lošiji kvalitet vode (u pogledu hemijskog kvaliteta) od date klase vode u periodu dužem od jednog meseca ili lošiji kvalitet vode (u pogledu biološkog kvaliteta) u periodu dužem od jedne godine ili sa dugoročnom štetom po živi svet

Objašnjenje

Značajan deo reke, kanala ili toka u dužini od 10 km ili 10% dužine vodnog toka, Za manja jezera i zalive, značajna površina se smatra 2 ha ili 10% celokupne površine, Dugoročnom štetom se smatra ako je sistemu potrebno duže od 3 god. da se oporavi

U obzir se uzimaju i ostali faktori u proceni značaja uticaja, npr. precizna lokacija uticaja u vodnom toku, praćenje postojeće flore i faune, itd.





OD ČEGA JOŠ ZAVISI DONOŠENJE ZAKLJUČKA O VELIČINI POSLEDICA OD AKCIDENJNIH IZLIVANJA?

- Veličine vodnog tela koje su pod uticajem (manja vodna tela imaju manji kapacitet razređenja)
- Osetljivosti vodnog tela pod uticajem (karakteristike koje određuju osetljivost: raznovrsnosti prisutnih vrsta; upotrebe vodnog tela; geografske lokacije; brzine protoka vode; hemizma u vodnom telu...)





**POJEDINI INDUSTRIJSKI AKCIDENTI SA
ZNAČAJNIM POSLEDICAMA PO
AKVATIČNU SREDINU**



Najveći industrijski (hemijski) akcidenti

- Seveso, severna Italija, 10.07.1976.: eksplozija u ICMESA hemijskoj industriji



- Bopal, Indija, 2-3. 12. 1984.: oslobađanje oko 30t metilizocijanata iz pogona za proizvodnju pesticida



- Bazel, Švajcarska, 01.11.1986.: oslobađanje u atmosferu i vodu nakon požara u skladištu sa 1300t različitih hemikalija





Primer industrijskog akcidenta: požar u skladištu hemijske industrije „Sandoz“ u Bazelu

- Zagađenje je prešlo put od oko 900 km rekom Rajnom, kroz šest država i dospelo do Baltičkog mora.
- Nivo žive u Rajni na teritoriji Holandije je na pojedinim profilima dostigao vrednost tri puta veću od vrednosti pre akcidenta.
- Oko 50 000 m³ zemljišta oko same lokacije akcidenta bilo je kontaminirano živom
- Negativne posledice (uginuće) po bentičke organizme i ribu na dužini od 400 km nizvodno od mesta akcidenta.
- Oko 200t jegulje je uginulo, a dugoročne posledice po pastrmku zapažene su na dužini od 650 km duž reke Rajne.





Primer industrijskog akcidenta: izlivanje metala, Los Frailes (Aznalcóllar), Španija

- Datum: 25. april 1998. god.
- Izlivanje 6 000 000 m³ kiselog mulja sa visokim sadržajem arsena (10 000t), cinka i olova (16 000t), bakra (4 000t), talijuma i bizmuta (1 000t), antimona (1 000t), kobalta (120t), kadmijuma i srebra (50t), žive (30t), selena (20t) i ostale materijale korišćene u prečišćavanju/flotaciji
- Uzroci: nedostatak znanja u oblasti tehnologije “know-how”, loša struktura i otpornost pregrade lagune i formiranje “vodenog sočiva” doveli su do rupture pregrade lagune usled povećanog pritiska “vodenog džepa”, cilj razvijanja oblasti Andaluzija bez obzira na posledice po životnu sredinu





- Medijum: 4 286h aluvijona reka *Agrio* i *Guadamar*
- Područje dužine 400km i širine 30m duž obe reke bilo je pokriveno slojem (0-30cm debljine) crnim muljem
- Izlivanje se desilo u blizini Doñana Parka, pod zaštitom UNESCO, najvećeg rezervata retkih vrsta ptica u Evropi sa 803 različite vrste flore i 458 vrsta faune
- Klima ovog područja je mediteranska, niska vlažnost vazduha, temperature 5-35°C, akviferi igraju važnu ulogu u održavanju vlažnosti



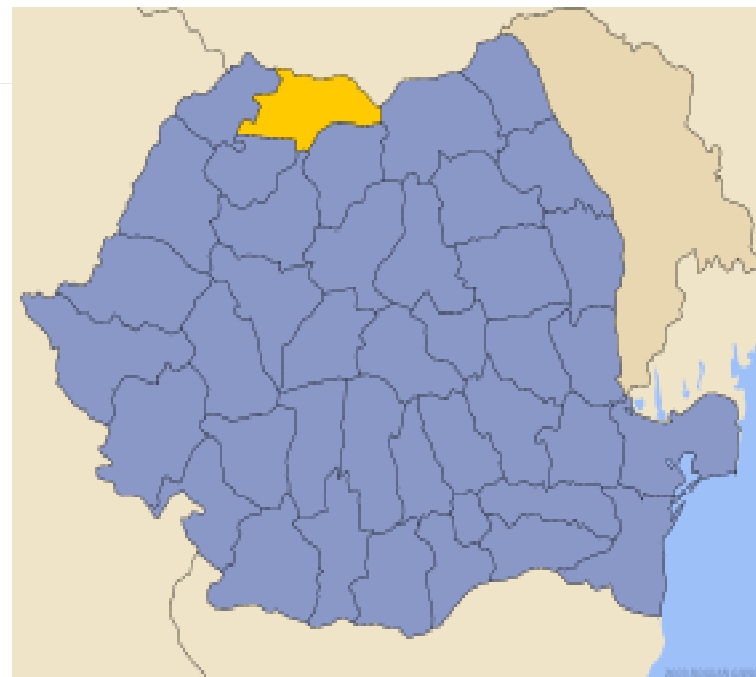


Primer industrijskog akcidenta:izlivanje tečnog i čvrstog otpada, *Baia Mare, Rumunija*

Opis lokacije:

Maramures grofovija smeštena je na severu Rumunije, uz granicu sa Ukrajinom i na njenoj teritoriji se nalazi «stara zemlja»: Maramures-Chioarul, Lapus, Baia Mare doline.

Ovo područje je bogato zlatom, srebrom, olovom, bakrom uz bogatu i dugu tradiciju rudarenja u ovom regionu. Spada u jedno od potencijalnih tačkastih izvora zagađenja. U postrojenjima se proizvodi zlato, srebro, olovo, cink i mangan.

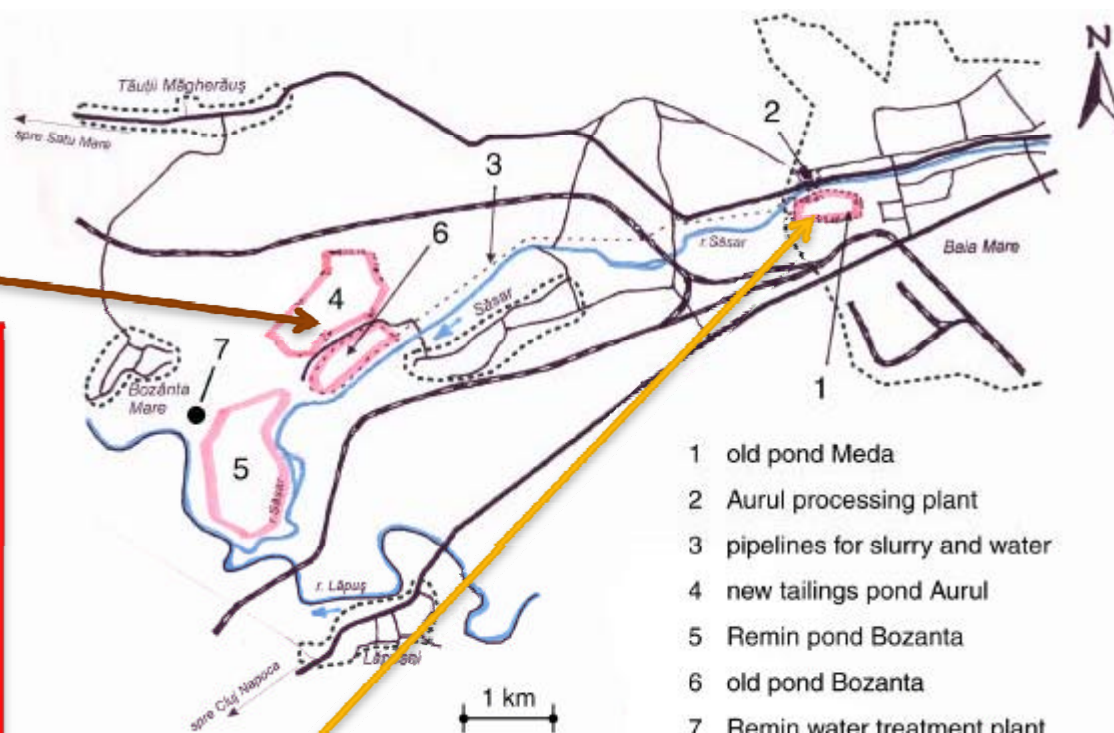


Izvor zagađenja, *Baia Mare*

Nova laguna 93ha i visine oko 20m

Koncentracija cijanida za ekstrakciju zlata: 700 mg/l
Ukupna koncentracija cijanida prevedena u novu lagunu \approx 400 mg/l sa sadržajem slobodnih cijanida od 120 mg/l

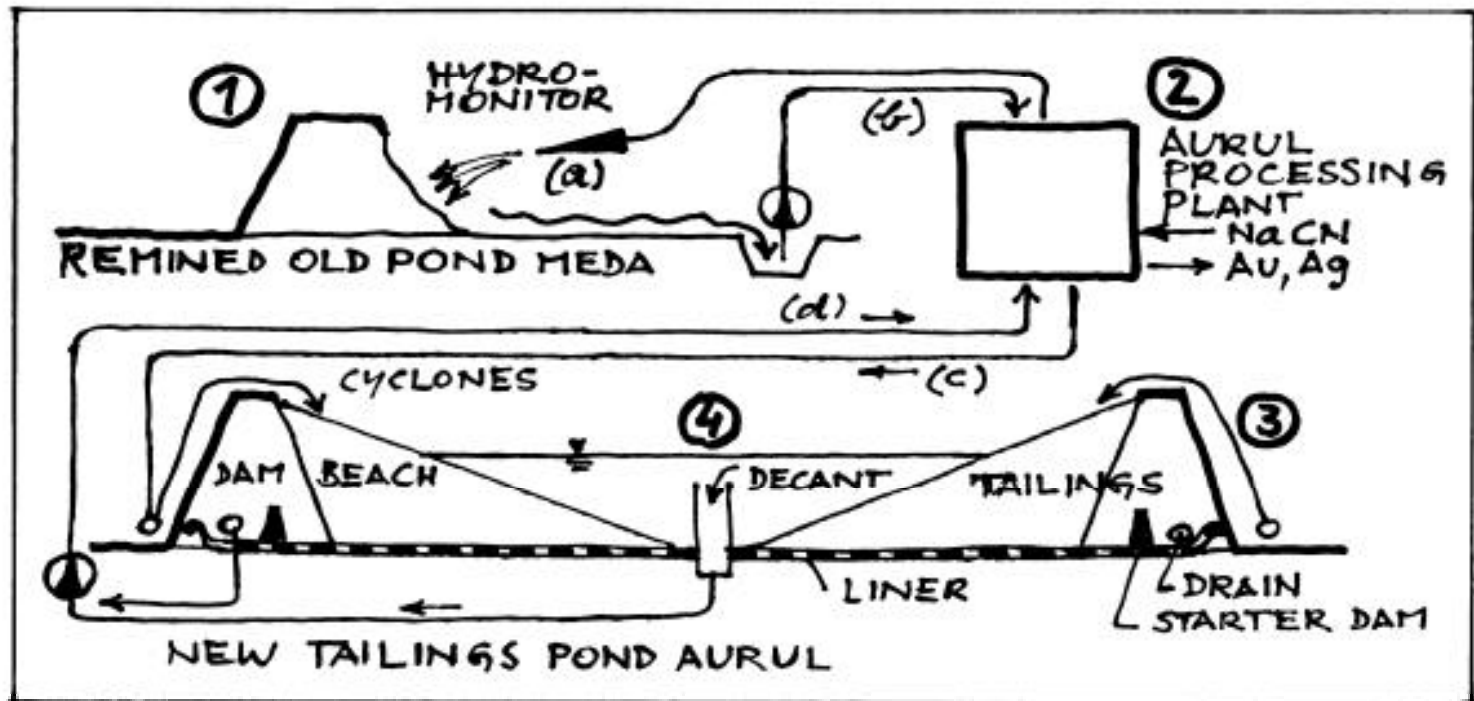
4,43 mil.t flotacionog čvrstog otpada



- 1 old pond Meda
- 2 Aurul processing plant
- 3 pipelines for slurry and water
- 4 new tailings pond Aurul
- 5 Remin pond Bozanta
- 6 old pond Bozanta
- 7 Remin water treatment plant

Izvor ilustracije: UNEP/OCHA,2000





Izvor ilustracije: UNEP/OCHA, 2000





Kritične tačke

- Velike količine toksične cementne kaše i vode prebacivane su kroz široku mrežu nezaštićenog cevovoda.
- Kada toksični mulj dospe do novog bazena, ostaci rude se uklanjaju hidrociklonima ka površini pregrade i velika količina toksične vode kontinualno se taloži u bazenu kao i u taložnom mulju.
- Zaštitna membrana je 1 mm debljine ispod pregrade i 0,5 mm debljine po površini bazena, bez dalje zaštite u slučaju proboja.
- Pre akcidenta mulj nije sadržavao dovoljno grubog materijala da bi se formirala pregrada i dovoljno finog materijala da bi se oformio “suvi prostor”.
- Za pravilano formiranje pregrade, hidrocikloni moraju biti sposobni da rade sve vreme sa kratkim dozvoljenim prekidima. Na niskim temperaturama, hidrociklon radi otežano, a pre akcidenta nisu ni radili i fluid sa ostacima rude se direktno ispuštao u bazen bez formiranja pregrade.



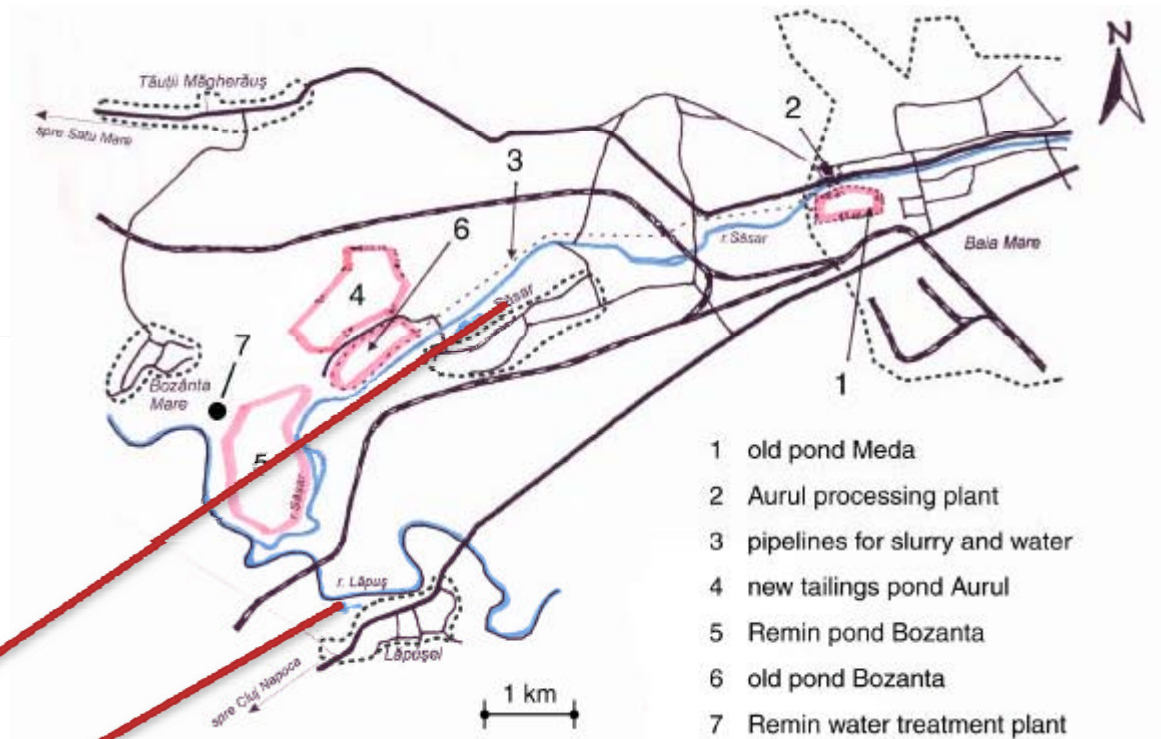


Akcident

- Datum: 30. januar 2000. god
- Ispušteno 100.000 m³ vode zagađene cijanidom i teškim metalima (120t)
- Primarni ugroženi medijum: reka *Sasar*, reka *Lapus*, reka *Somes* i Tisa u Mađarskoj, Tisa u Jugoslaviji
- Uzrok: topljenje snega (pojava poplava) pri čemu je oštećen bazen gde je cijanid skladišten
- Izmerena visina akumulisanog snega u akumulaciji: 60-70 cm, precipitacija 30 l/m², temperatura iznad 0°C



Ugroženi medijum



reka *Sasar*, reka *Lapus*, reka *Somes* i Tisa u Mađarskoj, (2.1-2.4 km/h, dužina 800km, vreme 14 dana), Tisa u Jugoslaviji, Dunav (dužina 2000 km), Crno more (dužina 1200 km, 2.4-2.9 km/h)





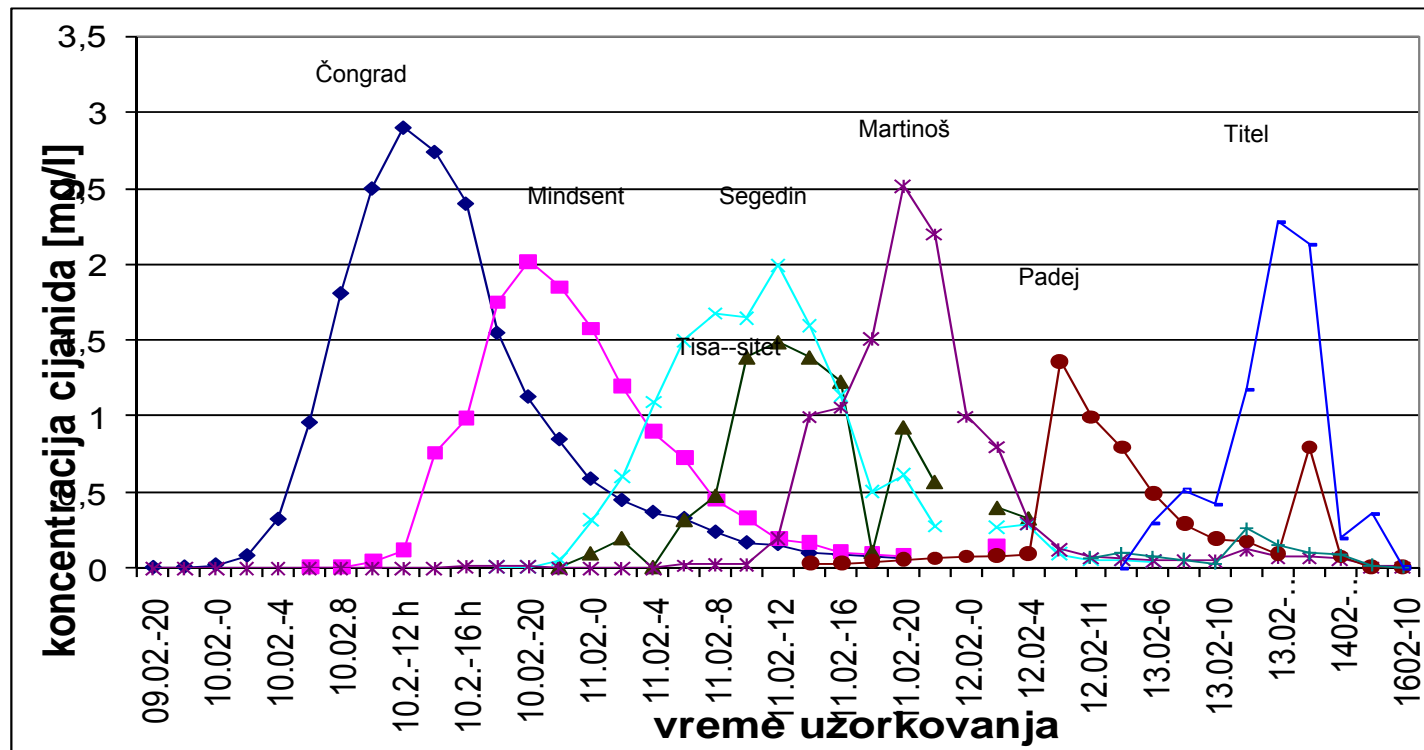
Monitoring program u Jugoslaviji



Републички хидрометеоролошки завод Србије
Одељење за контролу квалитета вода

Monitoring na reci Tisi:

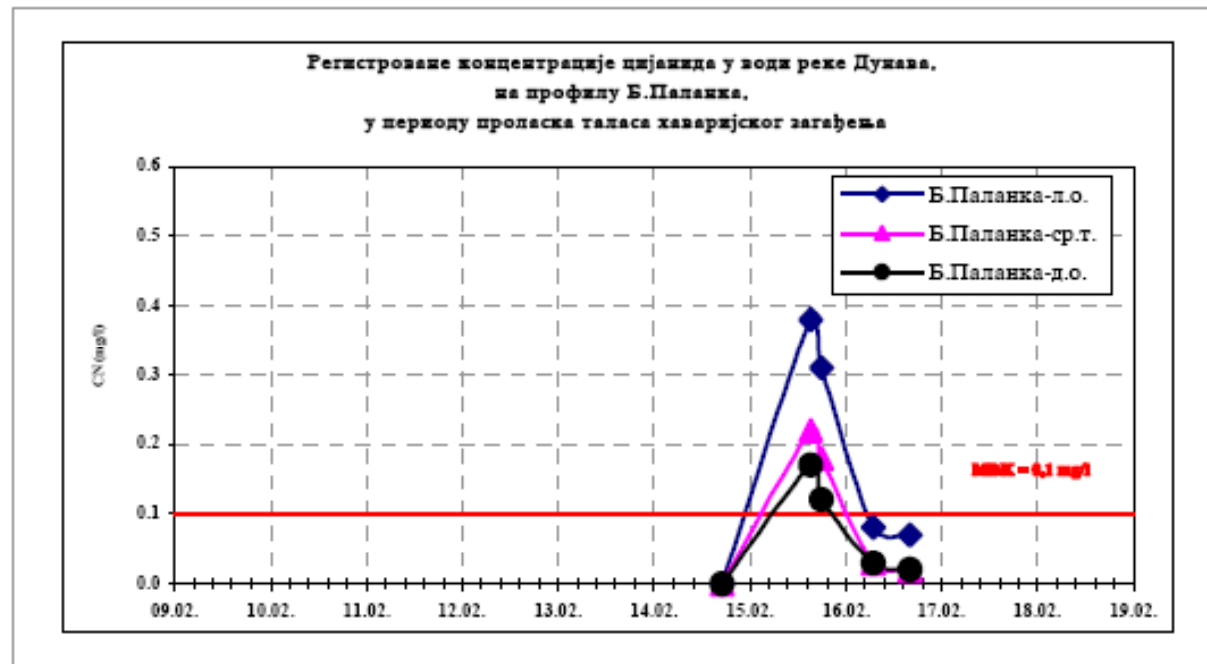
- profili Martonoš, Padej, Novi Bečej
- Permanentni monitoring: profili Martonoš i Titel





Monitoring na reci Dunav:

- potez Stari Banovci-Vinča, Vinča- Kladovo
- potez Smederevo - Golubac (region vodosnabdevanja Kostolca, Velikog Gradišta i Golubca)
- Banatska Palanka-granični profil sa Rumunijom





Ekotoksikološki efekat

- Cijanidi su prouzrokovali akutni toksični efekat na ribe, fitoplankton, zooplankton i makrozobentos
- U Mađarskoj, uginulo ukupno 1240 t ribe, u Jugoslaviji oko 15 tona mrtve ribe je izvađeno iz Tise na području Kanjiže, Sente i Ade



Bezbedna tehnološka platforma za održivi
industrijski razvoj

Razmena informacija istraživanja-razvoja
vezanih za bezbednost u industrijama

Monitoring “prekursora” akcidenata

Balans između ciljeva industrijalizacije i
ciljeva životne sredine



veličina rizika
od upotrebe
pojedinih
preparata



ekonomski i
socijalni
benefiti



HVALA NA PAŽNJI!